

**Zur Bedeutung hydraulisch bedingter  
Deckschichtwiderstände beim Fouling Salz rückhaltender  
Membranen unter besonderer Berücksichtigung von  
Kopplungseffekten**

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau der

**Universität Duisburg-Essen**

zur Erlangung des akademischen Grades

**DOKTOR-INGENIEUR**

genehmigte Dissertation

von

Ben Mathis Keller

aus

Duisburg

Referent: Prof. Dr.-Ing. habil. Rolf Gimbel

Korreferent: Prof. Dr.-Ing. Mathias Ernst

Tag der mündlichen Prüfung: 01.09.2016



## Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter an der Universität Duisburg-Essen am Lehrstuhl für Mechanische Verfahrenstechnik / Wassertechnik, dessen Leitung während der Anfertigung dieser Arbeit von Herrn Prof. Dr.-Ing. Rolf Gimbel an Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Panglisch überging.

Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. Rolf Gimbel, für das entgegengebrachte Vertrauen und den mir gewährten Gestaltungsfreiraum bei der Entwicklung des Promotionsthemas. Die zahlreichen Anregungen und Diskussionen, insbesondere im Zusammenhang mit der Ausarbeitung mehrerer Projektanträge, haben nicht nur maßgeblich die Ausrichtung und den Inhalt dieser Arbeit bestimmt, sondern auch meine Art des wissenschaftlichen Arbeitens nachhaltig geprägt.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Stefan Panglisch, der meine Forschungsarbeit insbesondere im letzten Drittel des Bearbeitungszeitraums maßgeblich unterstützt und beeinflusst hat, danke ich für viele Hinweise und Ratschläge, die ich unseren zahlreichen interessanten Diskussionen entnommen habe. Seine fachliche Expertise hat sicherlich wesentlich zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen und sein Enthusiasmus mein Interesse für das Fachgebiet neu belebt und um zahlreiche neue Sichtweisen erweitert.

Bei Herrn Prof. Dr.-Ing. Mathias Ernst, von der Technischen Universität Hamburg, bedanke ich mich recht herzlich für die Bereitschaft zur Annahme des Koreferats. Ich hoffe, dass die Zusammenarbeit zwischen den Lehrstühlen in Hamburg und Duisburg auch in Zukunft erhalten bleibt.

Herrn Dr.-Ing. Ralph Hobby danke ich für zahlreiche konstruktive Gespräche, die oftmals die erste zu überwindende Hürde für eine neue Theorie darstellten. Sein freundschaftlicher Rat hat mehr als einmal dazu beigetragen, die eine oder andere Schaffenskrise zu überstehen.

Dem ganzen Team der MVT/WT sowie den Kollegen am IWW in Mülheim gebührt mein Dank für das immer kollegiale und freundschaftliche Arbeitsklima. Ich werde mein Bestes dafür tun, dass dies auch in Zukunft so bleibt.

Meinen beiden Kindern, Ann und Julian, bin ich sehr dankbar dafür, dass sie mich stets an die wirklich wichtigen Dinge im Leben erinnern.

Mein größter Dank gebührt meiner Frau Anik. Ohne ihr Verständnis und ihre tatkräftige Unterstützung, im Privaten wie im Fachlichen, hätte ich diese Arbeit nicht schreiben können.

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein neuartiges Messkonzept vorgestellt, mit dem es möglich ist, den hydraulischen Durchströmungswiderstand  $R_F^*$  von kolloidalen Foulingschichten zu ermitteln, die sich bei der membrangestützten Wasser-Entsalzung an der feedseitigen Oberfläche der Membran bilden. Die dabei zum Einsatz kommende Dead-End-Filtrationsapparatur ist so konzipiert, dass die Schichtbildung unter hydrodynamisch wohl definierten Filtrationsbedingungen erfolgt. So ist die Erzeugung kolloidaler Foulingschichten von beliebiger Zusammensetzung und Masse sowie unterschiedlicher Schichtstruktur möglich. Durch kontinuierliche Messung des Transmembrandruckes kann jeder erzeugten Schicht ein hydraulischer Widerstand quantitativ zugeordnet werden. Ebenso können osmotische Effekte, die im Zusammenhang mit der Salzurückhaltung der verwendeten Membranen auftreten, verlässlich quantifiziert und bei der Auswertung der Messergebnisse entsprechend berücksichtigt werden. Für Foulingschichten, die bei praxisüblichen operativen Bedingungen gebildet wurden, werden so (beladungs-)spezifische hydraulische Widerstände von bis zu  $1 \times 10^{15}$  m/kg (kolloidal-partikuläre Deckschichten) bzw.  $1 \times 10^{16}$  m/kg (makromolekulare Alginatdeckschichten) nachgewiesen. Widerstände dieser Größenordnung erscheinen insbesondere bei der Entsalzung von Rohwässern mit geringem bis mittlerem Salzgehalt von hoher Relevanz zu sein. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen weiterhin, dass auf der Darcy-Beziehung basierende Widerstandsmodelle prinzipiell auf monodisperse kolloidale Schichten anwendbar sind. Bei sehr dünnen Schichten (mit verhältnismäßig geringem hydraulischen Widerstand) ist jedoch ein, bei dichten Membranen, bisher nicht wissenschaftlich beschriebener partikelgrößenabhängiger Oberflächeneffekt zu berücksichtigen, der den Widerstand der unmittelbar an die Membran angrenzenden Partikelschichten (vermutlich verursacht durch eine Inaktivierung der Membranoberfläche durch aufliegende Kolloide) überproportional erhöhen kann. Es wird auch gezeigt, dass der hydraulische Widerstand kolloidaler Foulingschichten weitaus stärker von der Partikelgröße abhängig ist, als dies klassische, für makroskopische Systeme entwickelte, Widerstandsmodelle, wie die Kozeny-Carman-Gleichung, vermuten lassen. Es werden mögliche Ursachen für dieses Phänomen aufgeführt und eine entsprechende Modellanpassung vorgeschlagen. Weiterhin scheint der Widerstand bidisperser kolloidaler Schichten in beträchtlichem Umfang von der Partikelgrößenverteilung innerhalb der Schicht abhängig zu sein, die wiederum maßgeblich von der zeitlichen Abfolge bei der Anfiltration der Partikelgrößen bestimmt wird. Bezüglich des Einflusses der Feed-Salzkonzentration wird gezeigt, dass der hydraulische Widerstand kolloidaler Foulingschichten stark ansteigt, wenn während der Schichtbildung eine erhöhte Salzkonzentration (Ionenstärke) vorliegt. Dieser Effekt ist vermutlich auf eine Beeinflussung des makroskopischen Schichtaufbaus zurückzuführen, die zum Großteil irreversibel zu sein scheint. Die möglichen Ursachen für diese Beeinflussung sowie der Ursachen für die weitaus geringere reversible Widerstandsveränderung, die durch eine Variation des Feed-Salzgehaltes hervorgerufen wird, werden diskutiert und ihre Plausibilität unter Berücksichtigung der vorliegenden Filtrationsumstände bewertet. Darüber hinaus wird ein bisher nicht wissenschaftlich beschriebener Kopplungsmechanismus als Ursache für den reversiblen Ionenstärke-Einfluss vorgeschlagen, der auf der Wechselwirkung zwischen Konzentrationspolarisation und der Membraninaktivierung durch aufliegende Foulantpartikel beruht.

## Abstract

In the present thesis a new measuring concept for the determination of the hydraulic flow resistance  $R_F^*$  of colloidal fouling layers on the feed-site surface of water desalination membranes is introduced. The therefor used dead-end filtration apparatus is specifically designed to generate fouling layers under hydrodynamic well-defined filtration conditions.

As a result colloidal fouling layers of any composition and mass as well as of different layer structure are possible. By continuously measuring the transmembrane pressure, the hydraulic resistance can be quantitatively assigned to each produced layer. Likewise, osmotic effects occurring with the salt retention of the membranes can be reliably quantified and correspondingly taken into account in the evaluation of the measured results. For fouling layers, formed under practical operating conditions, specific hydraulic resistances of up to  $1 \times 10^{15}$  m/kg (colloidal-particulate layers) or  $1 \times 10^{16}$  m/kg (macromolecular alginate layers) are detected. Resistances of this magnitude appear to be particularly relevant in the desalination of feed waters with low to medium salt content.

The performed investigations also show that resistance models based on the Darcy-law can in principle be applied to monodisperse colloid layers. In the case of very thin layers (with relatively low hydraulic resistance), however, a particle size-dependent surface effect, which has not previously been scientifically described in the case of dense membranes, has to be taken into account. Presumably caused by inactivation of the membrane surface by colloids with direct membrane contact, this effect disproportionately increases the resistance of the particle layers directly adjoining the membrane.

It is also shown that the hydraulic resistance of colloidal fouling layers is much more dependent on the particle size than conventional resistance models developed for macroscopic systems, such as the Kozeny-Carman equation, suggest. Possible causes for this phenomenon are listed and a corresponding model adaptation proposed. Furthermore, the resistance of bidisperse colloidal layers appears to be significantly depending on the particle size distribution within the layer, which in turn is decisively determined by the temporal filtration sequence of the particle sizes.

Concerning the influence of the feed salt concentration, it is shown that the hydraulic resistance of colloidal fouling layers increases strongly if an increased salt concentration (ionic strength) is present during the layer formation. This effect is presumably due to an influence on the macroscopic layer structure, which seems largely irreversible. The possible causes for this influence as well as the causes for the far lower reversible resistance change caused by a variation of the feed salt content are discussed and their plausibility is evaluated taking into account the existing filtration conditions. In addition, a coupling mechanism, which has hitherto not been scientifically described, is proposed as the cause of the reversible ionic strength influence. This mechanism is based on the interaction between concentration polarization and the membrane inactivation by fouling particles in direct contact with the membrane.

iv

4.2.1.1.	Betrachtung der Partikeltransportmechanismen in der Filtrationszelle .....	63
4.3.	<i>Versuchsdurchführung</i> .....	64
4.3.1.	Membrankompaktierung und -konditionierung .....	65
4.3.2.	Bestimmung hydraulischer Foulingschichtwiderstände .....	65
4.3.3.	Versuchsmaterialien.....	66
4.3.3.1.	Basiswässer .....	66
4.3.3.2.	Membranen .....	67
4.3.3.3.	Modellsubstanzen für Foulingversuche.....	71
4.4.	<i>Fehlerbetrachtung</i> .....	74
4.4.1.	Maximale Fehlergrenze – Genauigkeit des Messverfahrens .....	74
4.4.2.	Vertrauensbereich bei wiederholter Messung .....	76
5.	<b>Bedeutung des hydraulischen Foulingschichtwiderstandes</b> .....	78
5.1.	<i>Partikuläre Foulingschichten</i> .....	78
5.1.1.	Einfluss der Membranbeladung .....	79
5.1.1.1.	Vergleich mit Modellvorhersagen .....	84
5.1.2.	Einfluss von Partikelgröße und Dispersitätsgrad .....	88
5.1.3.	Einfluss der Partikelanordnung bei bidispersen Deckschichten .....	92
5.1.4.	Zeiteffekt .....	95
5.2.	<i>Makromolekulare Foulingschichten (Gelschichten)</i> .....	98
5.2.1.	Modellierung .....	99
5.2.2.	Gelschichten mit starr-partikulären Anteilen .....	101
5.2.3.	Zeiteffekt .....	102
6.	<b>Alternative Beschreibungsansätze</b> .....	105
6.1.	<i>Slip Effekt</i> .....	105
6.1.1.	Fluxabhängigkeit .....	107
6.1.2.	Validierung .....	108
6.2.	<i>Makroporenmodell</i> .....	110
7.	<b>Einfluss von Ionenstärke und Konzentrationspolarisation</b> .....	113
7.1.	<i>Messkonzept</i> .....	113
7.1.1.	Konzentrationspolarisation beim DE-Betrieb Salz rückhaltender Membranen – Experimentelle Validierung .....	116
7.2.	<i>Einfluss der Ionenstärke auf den hydraulischen Widerstand von in Reinstwasser gebildeten Foulingschichten</i> .....	118
7.3.	<i>Einfluss der Ionenstärke bei der Schichtbildung</i> .....	123
7.3.1.	Zeiteffekt .....	126
8.	<b>Ingenieurtechnische Bedeutung der Ergebnisse</b> .....	128
8.1.	<i>Technische Anwendungsbeispiele für das entwickelte Messkonzept</i> .....	129
9.	<b>Ausblick</b> .....	131
10.	<b>Register</b> .....	132
10.1.	<i>Abbildungsverzeichnis</i> .....	132
10.2.	<i>Tabellenverzeichnis</i> .....	135
10.3.	<i>Formelzeichen</i> .....	136
10.3.1.	Römische Buchstaben .....	136

10.3.2.	Griechische Buchstaben .....	138
10.3.3.	Wiederkehrende Indizes .....	139
10.4.	<i>Akronyme</i> .....	139
10.5.	<i>Einheiten und Konstanten</i> .....	140
10.6.	<i>Dimensionslose Kennzahlen</i> .....	141
<b>11.</b>	<b>Anhang</b> .....	<b>142</b>
11.1.	<i>Versuchsablaufplan</i> .....	142
11.2.	<i>Modellparameter</i> .....	143
11.3.	<i>Abschätzung zum Einfluss der Makroporenbildung auf den hydraulischen Gesamtwiderstand</i> .....	144
11.4.	<i>Schichtbildungsphase in Reinstwasser</i> .....	145
<b>12.</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	<b>146</b>



## 1. Einleitung

In Anbetracht des weltweit steigenden Bedarfs an qualitativ hochwertigem Trinkwasser, stellt die Aufbereitung salzhaltiger Rohwässer mittels Membranfiltration eine sichere und ressourcenschonende Alternative zu herkömmlichen Produktionsverfahren dar. Trotz bedeutender Fortschritte bei der Entwicklung noch effizienterer und robusterer Verfahren, gilt die als „Fouling“ bezeichnete Ablagerung von Wasserinhaltsstoffen innerhalb eines Filtrationssystems, in fester oder gelartiger Form, weiterhin als maßgebliche limitierende Größe. Fouling ist verantwortlich für eine Vielzahl unerwünschter Effekte. Zu den schwerwiegendsten Problemen zählt die dauerhafte Erhöhung des Energieverbrauchs des von Fouling betroffenen Filtrationssystems. Bei der druckgetriebenen Membranfiltration ist dies gleichbedeutend mit einem Anstieg des zur Erhaltung eines konstanten Membranflusses notwendigen Betriebsdruckes. Ursache für den unerwünschten Druckverlust innerhalb eines Membranmoduls sind durch Fouling verursachte *Widerstände*, denen wiederum spezifische *Widerstandsmechanismen* zu Grunde liegen. Viele dieser Mechanismen sind bekannt und wurden individuell wissenschaftlich beschrieben. In der Praxis treten diese Mechanismen jedoch nur in den seltensten Fällen singulär auf. Vielmehr stellt hier der zusätzlich messbare Druckanstieg der Hochdruckpumpe eine Art Summenparameter dar, der alle aufgrund von Fouling auftretenden Widerstände gemeinsam erfasst. Die Wirksamkeit (relative Bedeutung) jedes einzelnen Widerstandsmechanismus wird dabei von der Rohwasserqualität und den weiteren Filtrationsumständen (operative Betriebseinstellungen, verwendeter Membrantyp, Geometrie der Filtrationseinheit, etc.) bestimmt. Da die hier geltenden Zusammenhänge sehr komplex und immer noch weitestgehend unerforscht sind, ist im praktischen Betrieb eine Differenzierung und Quantifizierung der jeweiligen Widerstandsbeiträge durch eine bloße Erfassung des zusätzlich aufzubringenden Druckes bisher nicht möglich.

Der hydraulische Widerstand, der bei der Durchströmung einer an der Membran angelagerten Foulingschicht auftritt, wird häufig als ein wesentlicher Bestandteil des durch Fouling verursachten Gesamtwiderstandes betrachtet. Der verantwortliche Widerstandsmechanismus basiert hierbei auf der durch Reibung der Fluidmoleküle an den Porenwandungen hervorgerufenen Übertragung des Fluiddruckes auf die Foulingschichtstruktur. Da Membranentsalzungsverfahren meist zur Aufbereitung partikulär wenig belasteter Rohwässer eingesetzt werden, liegen die Fouling verursachenden Substanzen meist im kolloidalen Größenbereich. Die zur Beschreibung von kolloidalem Fouling angewandten mechanistischen Widerstandsmodelle beruhen dagegen meist auf Vorstellungen, die für makroskopische (partikuläre) Foulingschichten entwickelt wurden. Auf Grund der komplexen physikochemischen und insbesondere elektrochemischen Vorgänge ist es fraglich, ob derartige Modelle ausreichen, um den hydraulischen Widerstand der mikroskopischen Porensysteme von kolloidalen Foulingschichten ausreichend genau zu beschreiben. Der Versuch der Verifizierung derartiger Modelle scheiterte in der Vergangenheit oftmals (technisch bedingt) daran, dass die physikochemischen Eigenschaften der sich unter realistischen Filtrationsbedingungen bildenden Foulingschichten nicht mit genügender Genauigkeit bestimmt werden können. Darüber hinaus handelt es sich bei der Foulingschichtbildung um eine unbestimmte Funktion der Rohwasserqualität sowie der anliegenden Betriebsbedingungen. Die sich bildenden Foulingschichtstrukturen sind demnach meist stark situationsspezifisch und für die Ableitung grundlegender mechanistischer Modellvorstellungen oftmals ungeeignet. Auf Grund der wenig spezifischen Modellvorstellung ist letztlich unklar, welche Bedeutung dem hydraulischen Widerstand bei

der membrangestützten Entsalzung relativ zu anderen zeitgleich auftretenden Widerständen zukommt.

Bei der Filtration mit salzrückhaltenden Membranen ist zusätzlich zu berücksichtigen, dass die Foulingschicht von einer Konzentrationspolarisationschicht (CP-Schicht) aus gelösten Salzen überlagert ist, die ihrerseits einen osmotisch bedingten transmembranen Druckverlust (osmotischen Widerstand) verursacht. Um die Einflüsse hydraulischer und osmotischer Widerstände messtechnisch zu differenzieren, liegt ein Versuchsaufbau nahe, bei dem das Auftreten von jeweils einem der beiden Widerstandstypen experimentell ausgeschlossen wird und somit osmotische und hydraulische Widerstände singulär gemessen werden können. Die Ergebnisse dieser Messungen sind jedoch nicht ohne weiteres auf praxisnahe Bedingungen übertragbar, da die hier gleichzeitig wirksamen Widerstandstypen miteinander gekoppelt sind und sich gegenseitig in ihrem Ausmaß beeinflussen. Beispielsweise führt Konzentrationspolarisation (CP) zu einer Erhöhung der Ionenstärke innerhalb der Foulingschicht, was unter anderem die elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen den Foulantpartikeln beeinflusst und somit neben dem osmotischen auch den hydraulischen Widerstand der Schicht verändert. Andererseits wird das Ausmaß der Konzentrationspolarisation vom Stoffaustausch an der Membranoberfläche bestimmt. Dieser ist wiederum maßgeblich davon abhängig, ob die Grenzschicht von einer Foulingschicht überlagert ist oder nicht.

Für eine ausschließliche Quantifizierung des hydraulischen Foulingschichtwiderstandes wird daher ein Verfahren benötigt, mit dem es möglich ist, den entsprechenden Widerstandsmechanismus von allen anderen messtechnisch zu entkoppeln. Dies eröffnet die Möglichkeit, foulingschichtspezifische hydraulische Widerstände und deren Beeinflussung durch andere Widerstandsmechanismen unter den üblicherweise an salzrückhaltenden Membranen vorherrschenden physikochemischen Bedingungen zu ermitteln.

Die Kenntnis der relativen Bedeutung unterschiedlicher Widerstände in Abhängigkeit von den jeweiligen Rohwasserqualitäten und Filtrationsumständen ist eine grundsätzliche Voraussetzung für die Entwicklung von auf spezifische Widerstandsmechanismen fokussierten Anti-Fouling-Strategien.

## 2. Zielsetzung

Ziel dieser Arbeit ist es, ein Messkonzept zu entwickeln und technisch umzusetzen, welches es ermöglicht, den hydraulischen Widerstand von senkrecht durchströmten Foulingschichten auf Entsalzungsmembranen unter möglichst praxisnahen hydrodynamischen Bedingungen zu bestimmen. Hierbei muss, auch bei gleichzeitiger Wirksamkeit unterschiedlicher Widerstandsmechanismen, sichergestellt sein, dass der gemessene Durchtrittswiderstand ausschließlich durch Reibungseffekte innerhalb einer an der Membran anliegenden Foulingschicht verursacht wird.

Im experimentellen Teil der Arbeit steht die Aufklärung der folgenden Fragen im Mittelpunkt

1. Welche Bedeutung hat der hydraulische Foulingschichtwiderstand im Vergleich zu anderen bei der Membranentsalzung auftretenden Widerständen?
2. Sind die gängigen Modellvorstellungen ausreichend, um den hydraulischen Widerstand von kolloidalen Deckschichten unter Entsalzungsbedingungen vorherzusagen?
3. Auf welche Weise und in welchem Umfang beeinflussen Konzentrationspolarisationseffekte den hydraulischen Widerstand einer an der Membran anliegenden Foulingschicht?

### **3. Theoretische Grundlagen**

#### **3.1. Wasseraufbereitung mittels Salz rückhaltender Membranen**

Seit der Inbetriebnahme der ersten kommerziellen Umkehrosmose-Entsalzungsanlage um das Jahr 1965 hat sich die membrangestützte Entsalzung, getrieben von einem weltweit steigenden Wasserbedarf sowie stetig wachsender Ansprüche an die erzielte Wasserqualität, zu einer wettbewerbsfähigen und stark differenzierten Schlüsseltechnologie im Wasseraufbereitungssektor weiterentwickelt.

Während membrangestützte Entsalzungsverfahren ursprünglich für die Trinkwassergewinnung aus Meer- und Brackwässern entwickelt wurden, hat sich das Anwendungsspektrum bis heute bedeutend erweitert. So werden Entsalzungsmembranen, im Trinkwasserbereich, heute vermehrt zur Entfernung von Pestiziden und Mikroschadstoffen aus entsprechend kontaminierten Süßwasserquellen sowie zur Abscheidung von Desinfektionsnebenprodukten eingesetzt (Berg 1997). Zunehmend häufiger werden ionenselektive Entsalzungsmembranen auch zur Enthärtung verwendet. Zu den weiteren Anwendungsfeldern zählen unter anderem die weitergehende (tertiäre) Aufbereitung von kommunalen Abwässern sowie der Abwässer von Kompostieranlagen, Mülldeponien und Bergbaubetrieben. Weiterhin werden salzrückhaltende Membranen zur Aufbereitung von schadstoffbelasteten Prozesswässern in der Textil- und Zellstoffindustrie sowie von organisch kontaminiertem „produced“ und „flowback water“ eingesetzt, welches in beträchtlichem Umfang bei der Ausbeutung von Öl- und Gaslagerstätten anfällt. Auf Grund ihrer hohen Selektivität werden moderne salzrückhaltende Membranen auch für die Fraktionierung von komplex zusammengesetzten Prozesswässern und zur Stoffrückgewinnung verwendet (Wang 2009). Weiterhin werden Entsalzungsmembranen zur Herstellung ionenarmer Prozesswässer für die chemische Industrie eingesetzt. Neue Anwendungsfelder entwickeln sich zurzeit auch im energietechnischen Bereich (Logan 2012).

Die schnell gewachsene Akzeptanz und der weltweite Siegeszug der membrangestützten Salzwasseraufbereitung sind dem Umstand geschuldet, dass die zum Einsatz kommenden Methoden gegenüber konventionellen Verfahren eine Reihe von Vorteilen besitzen. So ist der Energiebedarf verglichen mit thermischen Entsalzungsverfahren meist bedeutend geringer (Semiat 2012). Weiterhin besitzen Membranfiltrationsanlagen einen vergleichsweise geringen Flächenbedarf („footprint“), was ihren Einsatz auch dort ermöglicht, wo die verfügbare Grundfläche eine limitierende Größe darstellt (z.B. im urbanen Umfeld). Zudem gestattet der meist modulare Aufbau eine einfache Anpassung und Erweiterung der Aufbereitungskapazitäten. Schlussendlich besitzt das mit salzrückhaltenden Membranen produzierte Wasser eine gleichbleibende Qualität, die weitgehend unabhängig von Schwankungen der Rohwasserzusammensetzung ist, und gewährleistet damit ein hohes Maß an Sicherheit und Verlässlichkeit.

Das bei weitem am häufigsten eingesetzte Verfahren bei der membrangestützten Entsalzung ist die Umkehrosmose (UO). Dabei handelt es sich um ein druckgetriebenes Verfahren, bei dem mit einem durch eine Hochdruckpumpe erzeugten Druck der natürliche Osmose-Prozess umgekehrt wird. Es wird geschätzt, dass heute bereits mehr als 50% des weltweiten Marktes für Entsalzung (Shannon 2008, Wolfe 2005) und rund 75% der neu geschaffenen Produktionskapazitäten auf Umkehrosmosetechnologien entfallen (Greenlee 2009, Wolfe

2005). Das Verfahren ist technisch und energetisch weitestgehend ausgereift. Bei modernen Entsalzungsanlagen liegt der Energieverbrauch der Membranstufe, in Abhängigkeit von der eingesetzten Konzentrat-Energierückgewinnungstechnik, zwischen 2,2 und 2,8 kWh/m<sup>3</sup> (Chong 2015a, Chong 2015b, Semiat 2009). Im gut kontrollierbaren Pilotmaßstab konnte der Energieverbrauch bereits bis auf 1,58 kWh/m<sup>3</sup> gesenkt werden (MacHarg 2008)<sup>1</sup>.

Bei den im Überdruck betriebenen salzrückhaltenden Membranen unterscheidet man zwischen Nanofiltrations- und Umkehrosmosemembranen. Die Unterscheidung erfolgt anhand der Separationsmechanismen und der angewandten Betriebsdrücke. Die aufzuprägende transmembrane Druckdifferenz (TMP), die bei allen druckgetriebenen Membranverfahren als Triebkraft für den Massentransport durch die Membran dient, liegt bei der Nanofiltration bei ca. 3 bis 30 bar. Bei Umkehrosmosemembranen sind bis zu 150 bar zur Erzielung gleicher Flüsse notwendig. Während die Umkehrosmose bereits organische Komponenten mit einem Molgewicht von 150 kg/kmol nahezu vollständig zurückhält, werden von Nanofiltrationsmembranen nennenswerte Rückhaltevermögen erst oberhalb eines Molgewichtes von 200 kg/kmol erzielt. Der Begriff Nanofiltration rührt daher, dass einem Molgewicht von 200 kg/kmol eine Molekülgröße von etwa 10 Angström oder einem Nanometer entspricht (Melin 2007b). Eine Besonderheit der Nanofiltrationsmembranen ist ihre Ionenselektivität: Salze mit einwertigen Anionen können die Membran in hohem Maße (allerdings nicht ungehindert) passieren, während Salze mit mehrwertigen Anionen (z.B. Sulfate und Carbonate) in weit höherem Maße zurückgehalten werden. Die Permeabilität gegenüber eines Salzes wird also wesentlich durch die Wertigkeit des Anions bestimmt (Melin 2007b).

Die bei weitem wichtigsten Membranmaterialien für die Umkehrosmose sind Celluloseacetat und aromatische Polyamide. Celluloseacetat wird in Form von integral-asymmetrischen Membranen und aromatische Polyamide insbesondere in Form von Dünnschicht-Kompositmembranen (TFC-Membranen = ThinFilm Composite) hergestellt (Peinemann 2006). TFC-Membranen bestehen aus einer dünnen (ca. 0,1 µm) und verhältnismäßig dichten Oberflächenschicht, in der der eigentliche Trennungsprozess abläuft (daher auch „aktive Schicht“), sowie einer asymmetrischen porösen Stützschiicht, die der Oberflächenschicht mechanische Stabilität verleiht und in den meisten Fällen aus Polysulfon besteht (Peinemann 2006). Eine Übersicht der aktuell im Einsatz befindlichen UO-Membranmaterialien liefern z.B. die Übersichtsartikel von Lee et al. sowie Li und Wang (Lee 2011, Li 2010).

Neben der druckgetriebenen Membranfiltration existieren weitere membrangestützte Verfahren, die bei der Aufbereitung salzhaltiger Wässer zum Einsatz kommen. Bei der Elektrodialyse (ED) werden Ionenaustauschermembranen in Kombination mit einer elektrischen Potentialdifferenz eingesetzt, um ionische Spezies mit niedrigem Molekulargewicht vom ungeladenen Lösungsmittel (Wasser) abzutrennen. Auf Grund des Separationsprinzips können durch ED prinzipiell höhere Ausbeuten als mit UO-Membranen erzielt werden. Ebenso kann der Energieverbrauch pro Kubikmeter, unter bestimmten Umständen, geringer als bei der UO ausfallen. Beim Einsatz in der Trinkwasseraufbereitung muss jedoch berücksichtigt werden, dass nicht geladene, höher molekulare, sowie wenig

---

<sup>1</sup> Bei 25 °C beträgt die niedrigste thermodynamisch mögliche Energie, die zur Entsalzung einer unendlich ausgedehnten Quelle von 3,5%igem Salzwasser benötigt wird 0,79 kWh/m<sup>3</sup>. Bei 50%iger Ausbeute bedeutet dies eine minimale Separationsenergie von 1,09 kWh/m<sup>3</sup> (Semiat 2009).

mobile Spezies durch ED kaum zurückgehalten werden, was eine Nachbehandlung des aufbereiteten Wassers notwendig macht. Außerdem wird der Prozess mit sinkender Salzkonzentration zunehmend ineffizient, weil der elektrische Widerstand der wässrigen Lösung ansteigt.

Bei der Membrandestillation (MD) handelt es sich um ein thermisches Verfahren, bei dem hydrophobe Membranen mit unterschiedlicher Permeabilität gegenüber der flüssigen und der dampfförmigen Phase eines Fluidstroms eingesetzt werden. Durch Anlegen eines geeigneten Temperaturgradienten über die Membran ist es möglich, Salzwasser von Wasserdampf zu trennen. Wie andere thermische Verfahren ist die MD nicht durch den osmotischen Druck der Konzentratlösung limitiert und ermöglicht eine nahezu vollständige Rückhaltung aller gelösten und nichtflüchtigen Spezies. Da die MD dabei energieeffizienter als andere thermische Entsalzungsverfahren arbeitet, ist der Betrieb mit der Abwärme großtechnischer Anlagen oder Solarenergie möglich.

Ein verhältnismäßig neues Verfahren für die membrangebundene Salzwasseraufbereitung ist die „Forward-Osmosis“ (FO). Hierbei ist eine Sauglösung („draw solution“) mit hohem osmotischem Druck durch eine semipermeable Membran von der aufzubereitenden Salzlösung getrennt. Entsprechend des osmotischen Gradienten tritt Wasser durch die Membran und verdünnt die Sauglösung. In einem nachgeschalteten Verfahrensschritt (z.B. thermolytische Behandlung mit nachgeschalteter UO) wird die osmotisch wirksame Spezies aus der verdünnten Sauglösung entfernt. Auch wenn das Verfahren bezüglich der Energieeffizienz nicht die Leistung einer reinen UO-Anlage erreichen kann, stellt die reduzierte Foulingneigung einen beachtenswerten Vorteil dieses Verfahrens dar (Shaffer 2015).

Zur Charakterisierung der Trennleistung von Membranen (bzw. von Membranmodulen) gibt man das Rückhaltevermögen der Membran ( $\mathfrak{R}_M$ ) an. Diese, oft auch als Rückhaltung, Retention oder „rejection“ bezeichnete Größe entspricht dem von der Membran zurückgehaltenen Anteil einer beliebigen Komponente  $i$ . Die scheinbare oder beobachtete Rückhaltung der Membran  $M$  gegenüber dem Stoff  $i$  ( $\mathfrak{R}_{M,i}^{app}$ ) ermittelt man wie folgt aus der Konzentration der Komponente  $i$  im Zulauf bzw. Feed ( $c_{i,b}$ ) und der Konzentration derselben Komponente im Permeat ( $c_{i,p}$ )

$$\mathfrak{R}_{M,i}^{app} = \frac{c_{i,b} - c_{i,p}}{c_{i,b}} = 1 - \frac{c_{i,p}}{c_{i,b}} \quad [3-1]$$

Unter Berücksichtigung von Konzentrationspolarisationseffekten (vgl. Kapitel 3.1.4) ist die intrinsische oder effektive Rückhaltung ( $\mathfrak{R}_{M,i}^{eff}$ ) über die Konzentration von  $i$  unmittelbar an der feedseitigen Membranoberfläche ( $c_{i,m,a}$ ) definiert

$$\mathfrak{R}_{M,i}^{eff} = \frac{c_{i,m,a} - c_{i,p}}{c_{i,m,a}} = 1 - \frac{c_{i,p}}{c_{i,m,a}} \quad [3-2]$$

### 3.1.1. Betriebsweisen von druckbetriebenen Salz rückhaltenden Membranen

NF- und UO-Membranen werden heute, im industriellen Maßstab, fast ausschließlich im Querstromverfahren (CF = crossflow) betrieben. Dabei stellen Spiralwickelmodule (SWM)

den bei weitem am meisten verbreiteten Modultyp dar. Hierbei ist eine, je nach Hersteller und Modulgröße, unterschiedliche Anzahl an Membrantaschen um ein zentrales Permeatsammelrohr gewickelt. Im Inneren der Membrantaschen sowie zwischen den einzelnen Wicklungsschichten werden Fließbereiche durch die Einbringung hochporöser Platzhalter (Spacer) freigehalten. Die beiden Fließbereiche sind dabei so voneinander abgetrennt, dass der Stoffaustausch zwischen ihnen nur durch die Membran erfolgen kann.

Im Betrieb werden SWM kontinuierlich mit einem weitgehend konstanten Feedvolumenstrom beschickt. Der Feedvolumenstrom durchströmt das SWM in Längsrichtung durch den spacergefüllten Fließkanal zwischen den Membrantaschen (Cross-Flow-Kanal). Dabei passiert ein Teil des Feedvolumenstroms die Membran und wird im Inneren der Tasche zum zentralen Permeatsammelrohr geleitet. Der im Cross-Flow-Kanal verbleibende Feedvolumenanteil verlässt das Modul stirnseitig als Konzentrat, in dem die von der Membran zurückgehaltenen Komponenten, im Vergleich zum Feed, stark angereichert vorliegen.

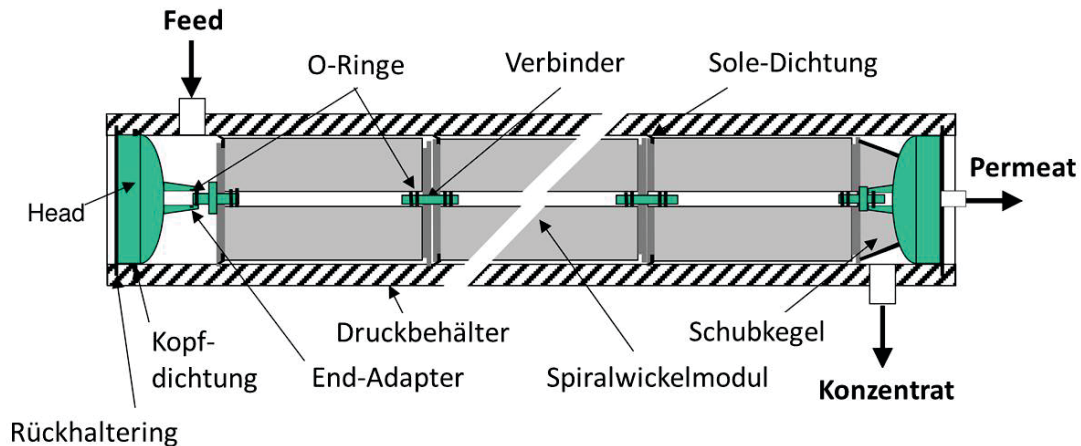
Ein optimal auf den jeweiligen Anwendungsfall abgestimmtes Moduldesign ist Voraussetzung für den effizienten Anlagenbetrieb (Johnson 2009, Karabelas 2015, Karabelas 2014a, Schwinge 2004). Insbesondere wird die Leistungsfähigkeit eines SWM durch die adäquate Auswahl geeigneter Feedspaceer beeinflusst (Fimbres Weihs 2008, Koutsou 2013).

Das Verhältnis von Permeatvolumenstrom ( $\dot{Q}_{\text{Permeat}}$ ) zu Feedvolumenstrom ( $\dot{Q}_{\text{Feed}}$ ), das im Laufe eines ununterbrochenen Filtrationszyklus erreicht wird, wird als Ausbeute ( $\theta$ ) bezeichnet.

$$\theta = \frac{\dot{Q}_{\text{Permeat}}}{\dot{Q}_{\text{Feed}}} \quad [3-3]$$

$\theta$  ist damit ein Parameter, der die Ertragsleistung von Modulen und Membransystemen beschreibt. Die in einem Filtrationsprozess nachhaltig zu erzielende Ausbeute hängt, neben der zum Einsatz kommenden Filtrationstechnik, stark von der Rohwasserzusammensetzung, der Rohwasservorbehandlung, sowie den gewählten operativen Einstellungen ab. Für UO-Membransysteme liegt die Ausbeute typischerweise zwischen 35% und 85% (Greenlee 2009).

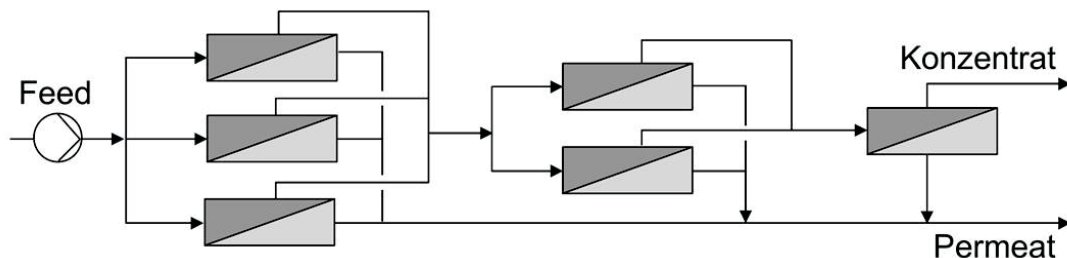
Im industriellen Maßstab sind jeweils bis zu 8 SWM in einem Druckbehälter zusammengefasst, in dem sie mit Druck beaufschlagt der Reihe nach durchströmt werden. Die zentralen Permeatsammelrohre der einzelnen SWM sind durch Verbindungselemente miteinander gekoppelt. Abb. 3-1 zeigt den schematischen Aufbau eines typischen Druckbehälters für SWM. Um den Permeatertrag zu erhöhen, können mehrere Druckbehälter parallel betrieben werden.



**Abb. 3-1: Typischer Druckbehälter für (NF/UO) Spiralwickelmodule (Modifiziert übernommen von (Pirnie 2005))**

Um die Gesamtausbeute einer Membrananlage zu erhöhen, erfolgt häufig eine Reihenschaltung von Druckbehältern. Die Anzahl an Druckbehältern wird dabei in Fließrichtung der Querströmung von Stufe zu Stufe reduziert, um den Feedvolumenstrom pro Druckbehälter trotz des Volumenverlustes durch den kontinuierlichen Permeatabzug möglichst konstant zu halten. Ein Absinken der Querstromgeschwindigkeit über die Länge einzelner Module und Druckbehälter einer Stufe ist hierdurch jedoch nicht zu vermeiden. Ebenso bewirkt der kontinuierliche Permeatabzug eine Änderung der Feedwasserqualität, die sich in Fließrichtung der Querströmung über das gesamte Filtrationssystem erstreckt.

Eine typische Anordnung von in Reihe geschalteten Druckbehältern ist in Abb. 3-2 schematisch dargestellt.



**Abb. 3-2: Druckbehälteranordnung in Tannenbaumstruktur (Melin 2007a)**

Einen allgemeinen Überblick zum aktuellen Entwicklungsstand der UO- und NF-Technik liefern z.B. die Übersichtsreferate von Peñate und García-Rodríguez sowie Zhu et al. (Peñate 2012, Zhu 2009).

### 3.1.2. Der osmotische Druck

Nutzt man semipermeable Membranen zur Stofftrennung, führt dies unweigerlich zur Entstehung von Zonen mit unterschiedlichen Stoffkonzentrationen in deren Umgebung. Die infolge dieser ungleichmäßigen Konzentrationsverteilung auftretenden Gradienten wirken als Triebkraft für Massenströme, die den Filtrationsprozess maßgeblich beeinflussen. Das Konzept des osmotischen Druckes bietet hier eine Möglichkeit, das Ausmaß dieser konzentrationsabhängigen Massenströme in einem Mehrstoffsystem zu quantifizieren.



Thermodynamisch betrachtet erfolgt der Massentransport einer heterogen verteilten Spezies  $i$  in einem Multikomponentensystem proportional zum Gradienten seines chemischen Potentials. In einem flüssigen Umfeld ist das chemische Potential  $\mu$  für eine beliebige Temperatur  $T$  und einen beliebigen Druck  $p$  durch den folgenden Zusammenhang gegeben (Melin 2007c):

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i + \tilde{V}_i(p - p^0). \quad [3-4]$$

Das partielle Molvolumen  $\tilde{V}$  ist als partieller Differentialquotient definiert. Hält man die Größen Druck und Temperatur sowie alle übrigen Stoffmengen  $n_j$  konstant, ergibt sich das partielle Molvolumen von  $i$  zu

$$\tilde{V}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{p, T, n_{j \neq i}} \quad [3-5]$$

Eine Beziehung zwischen Aktivität  $a_i$  und Stoffmengenanteil  $x_i$  eines Elektrolyten  $i$  wird über den Aktivitätskoeffizienten  $\gamma_i$  hergestellt:

$$a_i = \gamma_i \cdot x_i \quad [3-6]$$

Betrachtet man Standarddruckbedingungen (hochgestellter Index 0) verschwindet der Druckterm in Gleichung [3-4] und das chemische Potential der Spezies  $i$  ist neben  $\mu_i^0$  ausschließlich durch  $a_i$  bzw. für ideale verdünnte Lösungen  $x_i$  bestimmt. Da der Stoffmengenanteil von  $i$  mit steigender Verdünnung sinkt, sinkt folglich auch das chemische Potential von  $i$  mit dessen Anteil an einer Mischung.

Unter isobaren und isothermen Bedingungen hat die, in idealer Verdünnung vorliegende, Spezies  $i$  daher das generelle Bestreben sich spontan in Regionen geringer Konzentrationen von  $i$  und entgegen dem Konzentrationsgradienten des Lösemittels  $w$  zu bewegen (zu diffundieren). Die Kinetik dieses Vorgangs ist von den Diffusionskoeffizienten der jeweils beteiligten Stoffe abhängig und wird durch die klassischen Fick'schen Fundamentalgleichungen der Diffusion beschrieben.

Das alleinige Vorliegen eines Konzentrationsgradienten in einem unbeschränkten Lösungsmittel induziert zwar einen diffusiven Stoffstrom der gelösten Teilchen, aber (unter der Voraussetzung nicht gekoppelter Stofftransportvorgänge) keinen unmittelbar wahrnehmbaren, gerichteten Volumenstrom des Lösemittels. Wird jedoch eine trennende Barriere (Membran) zwischen zwei Lösungen unterschiedlicher Konzentration platziert, die nur das Lösemittel selektiv passieren kann, so ist ein messbarer Lösemittelvolumenstrom in Richtung steigender Konzentration des gelösten Stoffes (und damit in Richtung einer sinkenden Lösemittelkonzentration) zu erwarten, der auch hier bestrebt ist, einen Konzentrationsausgleich der Lösungen auf beiden Seiten der Membran herbeizuführen. Dieser Strom wird als „Osmose“ oder „osmotischer Fluss“ bezeichnet (Anderson 1974).

Vor Erreichen des vollständigen Konzentrationsausgleiches wird der osmotische Fluss von  $w$  in dem zuvor beschriebenen System dann unterbunden, wenn der Konzentrationsterm in Gleichung [3-4] auf beiden Seiten der Membran durch einen entsprechenden Druckterm ausgeglichen wird. In diesem Gleichgewichtszustand ist das chemische Potential von  $w$  auf beiden Seiten der Membran identisch bzw. die Differenz des chemischen Potentials gleich null.

Der hypothetische Druck, der notwendig ist um den osmotischen Fluss zu stoppen, wird als osmotischer Druck ( $\pi$ ) bezeichnet und durch Gleichung [3-7] beschrieben (Melin 2007c). Eine weitere Erhöhung des Druckes, über den osmotischen Druck hinaus, führt zu einer Umkehrung des osmotischen Flusses (Umkehrosmose).

$$\pi = -\frac{RT}{\tilde{V}_w} \ln a_w \approx -\frac{RT}{\tilde{V}_w} \ln x_w \approx \frac{RT}{\tilde{V}_w} x_i \quad [3-7]$$

Unter Anwendung der angegebenen Näherungen resultiert für  $x_i = x_s$  und  $\tilde{V}_w \approx \tilde{V}_s$  aus Gleichung [3-7] das klassische Osmosegesetz von van't Hoff [3-8], welches eine formale Analogie zum allgemeinen Gasgesetz darstellt und in dieser Form nur für verdünnte, ideale Lösungen gilt:

$$\pi = \sigma RT f_{vH} c_s^* \quad [3-8]$$

Der van't Hoff Faktor  $f_{vH}$  entspricht hier dem molaren Verhältnis der in einer wässrigen Lösung vorliegenden Ionen  $c_s$  zur Menge der ursprünglich zugegebenen undissoziierten Salze  $c_s^*$ . Der Fall, dass die Membran für gelöste Moleküle nicht vollständig impermeabel ist, kann in der van't Hoff'schen Gleichung durch einen sog. Reflexionskoeffizienten  $\sigma$  berücksichtigt werden.  $\sigma$  kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen.  $\sigma = 1$  bedeutet ideale Impermeabilität,  $\sigma = 0$  dagegen völlige Durchlässigkeit (Staverman 1951, Stick 2006).

### 3.1.3. Modell des Massentransports durch Umkehrosmosemembranen

Die ersten Modelle, die zur Beschreibung von Transportvorgängen durch UO-Membranen herangezogen wurden, basierten auf dem Konzept der irreversiblen Thermodynamik (Kedem 1958). In diesem Konzept strebt das betrachtete System einer Entropievergrößerung zu, was mit der Dissipation freier Energie verbunden ist. Die dem zugrundeliegende Dissipationsfunktion entspricht der Rate der Entropiesteigerung und kann als die Summe der Flüsse und ihrer konjugierten Triebkräfte angesehen werden. Unter Verwendung dieses Ansatzes lassen sich Transportvorgänge in Membranen in Form phänomenologischer Beziehungen beschreiben (Kedem 1961, Soltanieh 1981), wobei der Stoffstrom  $\dot{N}_i$  einer permeierenden Spezies  $i$  über einen phänomenologischen Leitkoeffizienten  $L_i$  mit einer konjugierten Triebkraft  $X_i$  sowie über den entsprechenden Kreuzkoeffizienten  $L_{ij}$  mit einer nicht konjugierten Triebkraft  $X_j$  verbunden ist, die die Permeation einer beliebigen Komponente  $j$  veranlasst. Für ein System mit  $n$  Komponenten ist  $\dot{N}_i$  unter Berücksichtigung der Kopplungen zwischen den Stoffströmen somit gegeben durch

$$\dot{N}_i = L_{ii} X_i + \sum_j^n L_{ij} X_j \quad ; \quad i \neq j \quad [3-9]$$

Ein Hauptnachteil phänomenologischer Modelle ist, dass diese die Membran als „black box“ behandeln und meist keine Aussagen über die zugrundeliegenden Transportmechanismen enthalten (Wang 2014a). Infolgedessen muss die Gültigkeit phänomenologischer Beziehungen im Prinzip für jeden Anwendungsfall experimentell bestimmt werden. Ihre Anwendbarkeit für die Optimierung von Trennprozessen ist daher sehr beschränkt. Ein Ansatz, der die Transportmechanismen berücksichtigt, ist das ebenfalls auf irreversibler

Thermodynamik beruhende Lösungs-Diffusions-Modell. Hierbei wird angenommen, dass der Transport eines Stoffes  $i$  durch eine UO-Membran im Wesentlichen durch Diffusion erfolgt. Der molare Stoffstrom  $\dot{N}_i$  wird dabei vom Gradienten seines chemischen Potentials ( $d\mu_i/dx$ ) getrieben. Die Integration der Ableitung von [3-4] über die Membrandicke  $\ell_M$  liefert für das chemische Potential eines Stoffes  $i$ , der Bestandteil einer wässrigen Lösung ist, bei gegebener Temperatur und Druck und unter der Annahme, dass  $\tilde{V}_i$  eine Konstante ist, das folgende Resultat:

$$\Delta\mu_i = RT\Delta\ln a_{i,m} + \tilde{V}_i\Delta p_M \quad [3-10]$$

wobei  $\Delta$  der Differenz zwischen Permeat- und Feedseite der Membran entspricht.

Betrachtet man einen Membranfiltrationsprozess, an dem der Transport eines Solventen  $w$  und eines gelösten Stoffes  $s$  beteiligt ist, kann Gleichung [3-10] für den Solventen  $w$  wie folgt formuliert werden:

$$\Delta\mu_w = \tilde{V}_w \left( \frac{RT}{\tilde{V}_w} \Delta\ln a_{w,m} + \Delta p_M \right) \quad [3-11]$$

Woraus sich, mit der Definition des osmotischen Druckes aus Kapitel 3.1.2 (Gl. [3-7]), der folgende Zusammenhang ergibt:

$$\Delta\mu_w = \tilde{V}_w (\Delta p_M - \Delta\pi_M) \quad [3-12]$$

Für den von der Membran zurückgehaltenen Stoff  $s$  ist der Druckterm in Gleichung [3-10] für gewöhnlich vernachlässigbar, wenn dessen Konzentration an der Niedrigdruckseite der Membran weniger als 90% von dem auf der Hochdruckseite entspricht (Chen 2011). Unter der Annahme, dass der Aktivitätskoeffizient innerhalb der Membran konstant bleibt reduziert sich Gleichung [3-10] für den Stoff  $s$  zu

$$\Delta\mu_s = RT\Delta\ln c_{M,s} \quad [3-13]$$

Weiterhin kann der phänomenologische Leitkoeffizient aus Gleichung [3-9] nach dem Lösungs-Diffusions-Modell für  $w$  und  $s$  durch den folgenden Zusammenhang ausgedrückt werden (Chen 2011, Kedem 1961):

$$L_{M,i} = \frac{c_{i,m} D_{i,m}}{RT} \quad [3-14]$$

Hierbei ist  $c_{i,m}$  die molare Konzentration und  $D_{i,m}$  der Diffusionskoeffizient einer beliebigen Komponente  $i$  in der Membran.

Durch Kombination der Gleichungen [3-9], [3-12] und [3-14] ergibt sich, in Analogie zum Darcy-Gesetz [3-33], der Zusammenhang für den molaren Stoffstrom des Solventen<sup>1</sup> durch eine Membran mit der Dicke  $\ell_M$ :

---

<sup>1</sup> Hierbei wird angenommen, dass die Kopplungseffekte zwischen den Stoffströmen vernachlässigt werden können (Kreuzkoeffizienten in [3-9] werden mit 0 veranschlagt). Für die Filtration von wässrigen Salzlösungen wurde die Gültigkeit dieser Annahme vielfach experimentell bestätigt (vgl. z.B. (Lonsdale 1965))

$$\dot{N}_{M,w} = \frac{c_{w,m} D_{w,m} \tilde{V}_w}{RT \ell_M} (\Delta p_M - \Delta \pi_M) = K_{M,w(molar)} (\Delta p_M - \Delta \pi_M) \quad [3-15]$$

wobei für sehr verdünnte Lösungen gilt:  $c_w \approx 1/\tilde{V}_w$

Der Quotient in [3-15] besitzt die Einheit „mol/(m<sup>2</sup>sPa)“ und wird als molarer Permeabilitätskoeffizient der Membran gegenüber dem Solventen bezeichnet. Beim Einsatz von Membranen in der Trinkwasseraufbereitung handelt es sich beim Solventen um Wasser. Da in der Praxis, für den Transport von Wasser, molare Angaben unüblich sind, wird statt dem molaren meist der volumetrische Permeabilitätskoeffizient der Membran ( $K_{M,w}$ ) mit der Einheit „m<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>sPa)“ angegeben.  $K_{M,w}$  wird auch als die hydraulische Permeabilität oder einfach als Permeabilität (für Wasser) bezeichnet.

$$j_{M,w} = \dot{N}_{M,w} \cdot \tilde{V}_w = K_{M,w} (\Delta p_M - \Delta \pi_M) \quad [3-16]$$

Um die scheinbar über die Membran anliegende Druckdifferenz  $\Delta p_{M,app}^{(1)}$  von der für den Solvententransport durch die Membran nutzbaren Druckdifferenz  $\Delta p_{M,eff}$  zu unterscheiden, werden weiterhin die gezeigten Indizes eingeführt. [3-16] lässt sich damit wie folgt schreiben:

$$j_{M,w} = K_{M,w} \Delta p_{M,eff} = K_{M,w} (\Delta p_{M,app} - \Delta \pi_M) \quad [3-17]$$

Analog zu [3-15] folgt aus der Kombination der Gleichungen [3-9], [3-13] und [3-14] und der Näherung von  $\Delta \ln c_{M,s}$  durch  $\Delta c_{M,s} / c_{s,m}$  (Gimbel 1988):

$$\dot{N}_{M,s} = -\frac{c_{s,m} D_{s,m}}{\ell_M} \Delta \ln c_{M,s} \cong -\frac{D_{s,m}}{\ell_M} \Delta c_{M,s} \quad [3-18]$$

Im Zustand des thermodynamischen Gleichgewichts besteht an beiden Seiten der Membran eine Beziehung zwischen der Konzentration des gelösten Stoffes unmittelbar außerhalb der Membran  $c_{s,m,a}$  und der entsprechenden (mittleren) Konzentration dieses Stoffes im Inneren der Membran  $c_{s,m}$ . Diese Beziehung wird durch den Verteilungskoeffizienten  $\lambda_s$  beschrieben, welcher als von der Konzentration unabhängig betrachtet wird (Chen 2011):

$$\lambda_s = \frac{c_{s,m}}{c_{s,m,a}} \quad [3-19]$$

Durch das Einsetzen in Gleichung [3-18] erhält man schließlich

$$\dot{N}_{M,s} = -\frac{D_{s,m} \lambda_s}{\ell_M} \Delta c_{M,s,a} = -K_{M,s} \Delta c_{M,s,a} \quad [3-20]$$

$K_{M,s}$  entspricht hierbei der Membranpermeabilität für den Stoff s mit der Einheit „m/s“.

---

<sup>1</sup> Diese Druckdifferenz schließt ggf. auch Druckverluste über eventuell an die Membran angrenzende und wie auch immer geartete Schichten mit ein.

### 3.1.4. Konzentrationspolarisation

Als notwendige Folge der erreichten Stofftrennung wird bei allen Membranfiltrationsprozessen die zurückgehaltene Komponente (Solute) an der Membranoberfläche aufkonzentriert. Dieser als Konzentrationspolarisation (CP) bezeichnete Effekt induziert einen konzentrationsgetriebenen Rückstrom der Soluteartikel ins niedriger konzentrierte Bulk-Medium, welcher dem konvektiv getriebenen Solute-Transport in Richtung der Membranoberfläche entgegenwirkt. In Folge dieses dynamischen Prozesses entsteht ein Konzentrationsgradient (CP-Grenzschicht) über der feedseitigen Membranoberfläche, dessen Ausdehnung nach endlicher Filtrationszeit und unter konstanten Filtrationsbedingungen einen stationären Gleichgewichtszustand erreicht, welcher von den jeweiligen hydrodynamischen und physikochemischen Randbedingungen abhängig ist. Anders als beim Fouling (vgl. Kapitel 3.2) handelt es sich bei der CP um einen vollständig reversiblen Prozess. Die CP-Grenzschicht löst sich durch Diffusion auf, sobald der konvektive Transport des Soluten zur Membranoberfläche hin gestoppt wird (Fernández-Sempere 2008).

CP verschlechtert in zweifacher Hinsicht den Trennprozess (Rautenbach 1977). So wird zum einen das treibende Druckgefälle für den Solventenstrom durch die Zunahme des osmotischen Druckes reduziert, zum anderen wird durch die erhöhte Konzentrationsdifferenz der Solutefflux durch die Membran vergrößert (vgl. Kapitel 3.1.3). Beides bewirkt einen Anstieg der Permeatkonzentration.

Auch wenn prinzipiell alle Solute unabhängig von ihrer Größe zur CP-Problematik beitragen (van den Berg 1988), haben bei der Filtration mittels Salz rückhaltender Membranen sehr kleine Kolloide<sup>1</sup> und gelöste Salze die größte Bedeutung für den Filtrationsprozess, da nur diese den osmotischen Druck in nennenswertem Umfang beeinflussen und nur diese in der membranannahen stagnierenden Grenzschicht lange genug existieren können, um sich dort zu akkumulieren<sup>2</sup>. Diese sehr kleinen Teilchen besitzen relativ hohe Diffusionskoeffizienten (Einstein 1905). Für gewöhnlich wird angenommen, dass der CP-Effekt für Partikel ab einer Größe von mehr als 10-20 nm vernachlässigt werden kann (Kim 2006).

Obwohl CP, wie bereits erwähnt, für alle Oberflächentrennverfahren eine unvermeidliche verfahrensbedingte Begleiterscheinung darstellt, kann dessen Ausmaß durch eine adäquate Anpassung der hydrodynamischen Bedingungen an der von CP betroffenen Membranoberfläche durchaus beträchtlich beeinflusst werden. Eine Anpassung der hydrodynamischen Bedingungen kann bei im Querstromverfahren betriebenen Systemen zum Beispiel durch die Erhöhung des Querstromes bzw. die Reduzierung der Permeatausbeute, aber auch durch technische Maßnahmen wie die Wahl geeigneter Spacermaterialien (Fimbres Weihs 2008, Lipnizki 2002) oder die Anpassung der Fließkanalhöhe (Song 2012) erreicht werden.

---

<sup>1</sup> Als Kolloide werden hier Partikel im Größenbereich zwischen 1 nm und 1 µm bezeichnet, die klein genug sind, um sich durch Brownsche Molekularbewegung fortzubewegen, aber wesentlich größer als die umgebenden Fluidmoleküle der kontinuierlichen Phase sind.

<sup>2</sup> Bei gleichen Haftungseigenschaften werden größere Partikel in der Regel von der Querströmung leichter erfasst und mitgerissen.

### 3.1.5. Modell des Massentransports in CP-Schichten

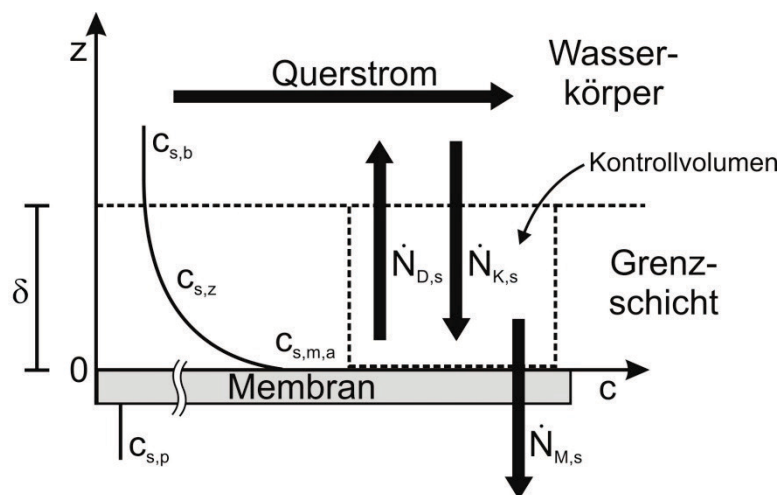
Für die Beschreibung von im Zusammenhang mit CP stehenden Transportprozessen ist das Filmmodell (Zydney 1997) ein häufig verwendeter Ansatz.

Hierbei wird angenommen, dass innerhalb einer dünnen membrannahen Grenzschicht Reibungseffekte an der Fluid-Membran-Grenzfläche die Fluidgeschwindigkeit parallel zur Membranoberfläche beträchtlich reduzieren. Infolgedessen ist das Strömungsregime innerhalb dieser „stagnierenden“ Grenzschicht vollständig laminar und frei von Mischungsvorgängen, die ggf. innerhalb des sie überströmenden homogen durchmischten Wasserkörpers auftreten (Sherwood 1965).

Die Ausdehnung der Grenzschicht ist dabei abhängig von den Scherkräften und den rheologischen Eigenschaften des strömenden Fluids.

Innerhalb der Grenzschicht erfolgt der Solutetransport im Wesentlichen durch zwei maßgebliche Transportmechanismen. Zum einen werden Soluteartikel innerhalb des Solventenstroms konvektiv zur Membranoberfläche transportiert, wo sie entsprechend der Trenncharakteristik der verwendeten Membran vom Solventen getrennt und akkumuliert werden. Zum anderen erfolgt der Rücktransport in den Wasserkörper, aufgrund des Fehlens von Vermischungsprozessen innerhalb der Grenzschicht, durch einen konzentrationsgetriebenen Diffusionsprozess.

Im Gleichgewichtszustand gleichen sich beide Transportmechanismen aus und ein stabiles Konzentrationsprofil mit der Dicke  $\delta$  bildet sich aus, welches schematisch in Abb. 3-3 dargestellt ist.



**Abb. 3-3: Massenttransfer innerhalb einer stagnierenden Grenzschicht**

Im Gleichgewichtszustand liefert die Bilanzierung der Stoffströme für die durch die Membran zurückgehaltene Komponente  $s$  in einem beliebigen Kontrollvolumen, das sich über die gesamte Dicke der Grenzschicht erstreckt, folgendes Ergebnis:

$$|\dot{N}_{M,s}| = |\dot{N}_{K,s}| - |\dot{N}_{D,s}| \quad [3-21]$$

Die Teilchenstromdichte (der molare Flux)  $\dot{N}$  liefert eine quantitative Aussage zur (im statistischen Mittel) gerichteten Bewegung der Teilchen, d. h. wie viele Teilchen einer Stoffmenge sich pro Zeiteinheit durch eine Flächeneinheit, die senkrecht zur Fließrichtung

liegt, netto bewegen. Gleichmaßen kann man zur Beschreibung auch die entsprechenden Gesamtvolumenstromdichten  $j_{ges}$  heranziehen

$$|j_{M,ges}c_{s,p}| = |j_{K,ges}c_{s,z}| - |j_{D,ges}c_{s,z}| \quad [3-22]$$

wobei sich  $j_{ges}$  in einem binären Stoffsystem, das nur aus dem Solute  $s$  und dem Solventen  $w$  besteht, wie folgt zusammensetzt:

$$j_{ges} = j_w + j_s \quad [3-23]$$

Da der weitaus größte Anteil der Komponente  $s$  nicht durch die Membran dringt, gilt  $j_{M,w} \gg j_{M,s}$  und damit in guter Näherung  $j_{M,w} \approx j_{M,ges}$ . Der Solvent  $w$  wird durch die Membran so gut wie nicht zurückgehalten, es gilt also weiterhin  $j_{M,w} \approx j_{K,w}$ . Zusammenfassend lässt sich also schreiben:

$$j_{M,ges} \approx j_{M,w} \approx j_{K,w} \quad [3-24]$$

Entsprechend folgt aus  $j_{K,w} \gg j_{K,s}$  wiederum  $j_{K,w} \approx j_{K,ges}$  und damit schlussendlich der folgende Zusammenhang

$$j_{M,ges} \approx j_{M,w} \approx j_{K,ges} \approx j_{K,w} \approx j_M^{(1)} \quad [3-25]$$

wobei  $j_M$  der vereinheitlichten Volumenstromdichte ((Membran-)Flux) entspricht, welche die Membran und die angrenzende Grenzschicht passiert. Durch Substitution dieser Zusammenhänge in Gleichung [3-22] erhält man<sup>2</sup>

$$|j_M c_{s,p}| = |j_M c_{s,z}| - |j_{D,s} c_{s,z}| \quad [3-26]$$

Betrachtet man einen eindimensionalen Konzentrationsgradienten  $dc_i/dz$ , der senkrecht auf der Membranoberfläche steht, so kann für den stationären (zeitunabhängigen) Fall der molare Solute-Flux durch das erste Fick'sche Diffusionsgesetz beschrieben werden:

$$\dot{N}_{D,s} = -D_s \frac{dc_s}{dz} \quad [3-27]$$

Hierbei ist  $D_s$  der Diffusionskoeffizient von  $s$ , welcher von der Temperatur, aber nur in sehr begrenztem Umfang von der Konzentration abhängig ist.

Durch Kombination der Gleichungen [3-21], [3-26] und [3-27] erhält man so

$$|j_M c_{s,p}| = |j_M c_{s,z}| - \left| -D_s \frac{dc_{s,z}}{dz} \right| \quad [3-28]$$

<sup>1</sup> In der Regel wird diese Annahme akzeptiert. Sie setzt aber voraus, dass der gesamte Solventstrom, der in die Grenzschicht eindringt, auch die Membran passiert.

<sup>2</sup> Hierbei wird  $j_{D,ges} \approx j_{D,s}$  angenommen.

Der diffusive Stoffstrom darf dabei nur dann auf die dargestellte Weise beschrieben werden, wenn es sich um Lösungen mit nicht interagierenden Stoffen (d.h. ideale Lösungen) handelt. Für kolloidale Dispersionen, bei denen zum Teil weitreichende Wechselwirkungen zwischen den Kolloidpartikeln bestehen, müssen andere Beziehungen angewandt werden (Jönsson 1996).

Die Integration von Gleichung [3-28] von  $z = 0$  bis  $z = \delta$  und den Grenzbedingungen  $c_{s,z=0} = c_{s,m,a}$  und  $c_{s,z=\delta} = c_{s,b}$  liefert den allgemein gebräuchlichen Filmmodell-Zusammenhang

$$j_M = \frac{D_s}{\delta} \ln \left| \frac{c_{s,m,a} - c_{s,p}}{c_{s,b} - c_{s,p}} \right|. \quad [3-29]$$

Der Quotient  $D_s / \delta$  wird als Massentransferkoeffizient ( $k_\delta$ ) der Grenzschicht bezeichnet.

Unter Berücksichtigung von Gleichung [3-2] lässt sich [3-29] umformulieren zu:

$$\frac{c_{s,m,a}}{c_{s,b}} = (1 - \Re_{M,s}^{eff}) + \frac{\exp(j_M / k_\delta)}{\Re_{M,s}^{eff}} \quad [3-30]$$

Dieses Verhältnis der Konzentrationen von  $s$  kennzeichnet das Ausmaß der CP in einem Filtrationssystem und wird als „CP-Modul“ oder „CP-Faktor“ bezeichnet.

Ebenso wie die Dicke der CP-Grenzschicht  $\delta$  ist  $k_\delta$  eine Funktion der an der feedseitigen Membranoberfläche vorherrschenden Strömungsbedingungen. Für konkrete Anwendungsfälle (spezifische Strömungsverhältnisse) existieren, in Analogie zur Wärmeübertragung, empirische Korrelationen zur Abschätzung von  $k_\delta$  (Porter 1972). Für eine laminar überströmte Membran in einem flachen, rechteckigen Kanal (vergleichbare Bedingungen wie im CF-Fließkanal eines SWM) wird dabei meist eine Beziehung zur Sherwood-Zahl ( $Sh$ ) zum Beispiel in der Form

$$k_\delta = Sh \frac{D_s}{d_h} = 1,62 \frac{D_s}{d_h} \left( \text{Re} \cdot \text{Sc} \frac{d_h}{\ell} \right)^{0,33} \quad [3-31]$$

zugrunde gelegt (Porter 1972). Hierbei steht  $\text{Sc}$  für die Schmidt-Zahl,  $d_h$  und  $\ell$  für den hydraulischen Durchmesser und die Länge des feedseitigen Fließkanals.

Schock und Miquel zeigten, dass die Sherwood-Zahl in Spiralwickelmodulen, bei vergleichbaren Reynoldszahlen, maßgeblich von den eingesetzten Spacermaterialien abhängig ist (Schock 1987). Zur Abschätzung der Sherwood-Zahl in einem beliebigen Spacer gefüllten Fließkanal geben sie den folgenden Zusammenhang an:

$$Sh = 0,065 \text{Re}^{0,875} \text{Sc}^{0,25} \quad [3-32]$$

### 3.2. Fouling von NF- und UO-Membranen

Im Zusammenhang mit Membranfiltrationsverfahren bezeichnet der Begriff „Fouling“ jegliche Art von unerwünschten Akkumulationsprozessen, die zur Bildung einer zusätzlichen, z.B. festen oder gelartigen, stationären Phase innerhalb eines Filtrationssystems führen. Die Existenz von Foulingablagerungen ist mit einer Vielzahl verschiedener physikochemischer



Begleiterscheinungen verbunden, die in sehr unterschiedlichem Umfang, gemeinsam oder getrennt voneinander, auftreten und sich meist nachteilig auf die Filtrationsleistung auswirken. Zu den vorrangigen durch Fouling verursachten Problemen zählt die potenziell beträchtliche Reduktion der Energie- und Ressourceneffizienz des Filtrationsprozesses. Die hierfür ursächlichen Widerstände und deren Wirkungsmechanismen (Widerstandmechanismen) werden in den Kapiteln 3.2.2, 3.2.3 und 3.2.4 beschrieben. Neben diesen Effekten kann Fouling zu einer Veränderung der selektiven Trenneigenschaften der Membran führen, was wiederum eine Verschlechterung der Permeatqualität zur Folge haben kann. Weiterhin werden durch Fouling die Regenerier- bzw. Reinigungseigenschaften der Membranoberflächen nachhaltig beeinflusst, was mit einem Verlust an Prozessstabilität assoziiert ist. Zusätzlich erhöht sich innerhalb von Foulingablagerungen die Verweilzeit schädlicher Wasserinhaltsstoffe. Dies begünstigt die chemische und biologische Zersetzung der Membran sowie anderer Systembestandteile und reduziert somit die Gesamtlebensdauer des betroffenen Membranelements. In crossflow-Systemen ist die Grenzfläche zwischen Fluid und Feststoff durch die zusätzliche Oberfläche der unregelmäßig verteilten Foulingablagerung unter Umständen stark erhöht. Die hierdurch verstärkten Reibungseffekte im Querstromkanal führen zu einem zusätzlichen Druckverlust in Fließrichtung des Querstroms (vgl. Kapitel 3.2.3.2). In Spiralwickelmodulen können massive Druckverluste zu Dehnungsschäden (Telescoping) führen, die die mechanische Zerstörung des Moduls zur Folge haben können.

Da der Vorgang der Stofftrennung an unkompromittierten Membranen inzwischen energetisch und technisch weitgehend optimiert ist, stellt die zum Ausgleich von Fouling aufgewandte Energie eine limitierende Größe dar, die eine noch umfassendere Nutzung der Membrantechnologie zu Wasseraufbereitungszwecken maßgeblich beeinträchtigt.

Ein Überblick zur relativen Häufigkeit der unterschiedlichen Ursachen von Leistungsverlusten bei der Meerwasserentsalzung mittels UO-Membranen ist in Tab. 3-1 dargestellt.

**Tab. 3-1: Ursachen für den Leistungsverlust von UO-Entsalzungsanlagen**

Nr.	Ursachenbezeichnung	Häufigkeit (%)
1	Mechanischer Schaden (Wasserhammer, Telescoping, etc.)	4,1
2	Membranschädigung (Oxidation und/oder Hydrolyse)	18,2
3	Membranfouling	77,7
	A Anorganische Kolloide	13,8
	B Adsorbierte Organik	11,4
	C Flockungsmittel	4,0
	D Biofouling	33,5
	E Silikatablagerungen	10,0
	F Andere anorganische Ablagerungen und Fouling durch Abwasser	5,0

(Modifiziert übernommen von (Khedr 2000))

Das Ausmaß des im Zusammenhang mit Fouling auftretenden Leistungsabfalls ist von den Eigenschaften der jeweils vorhandenen Foulingablagerung abhängig. Hierbei spielen sowohl die Zusammensetzung als auch die physikalischen Eigenschaften wie Dichte, Viskosität, Topologie, Morphologie und die Verteilung der Foulingablagerungen im Filtrationssystem eine Rolle.

Bezüglich der Zusammensetzung von Foulingschichten werden häufig vier Kategorien unterschieden:

- *Partikuläres Fouling*, verursacht durch Partikel im kolloidalen Größenbereich (dann auch kolloidales Fouling) sowie größere partikuläre Substanzen (Tang 2011).
- *Organisches Fouling*, verursacht durch unbelebte, natürliche, organische Wasserinhaltsstoffe (NOM) im molekularen Größenbereich (Amy 2008).
- *Biologisches Fouling* (Biofouling), verursacht durch Akkumulation und Wachstum von Mikroorganismen und deren Stoffwechselprodukten (Baker 1999, Flemming 1997).
- *Anorganisches Fouling (Scaling)*, verursacht durch Ausfällung schwer löslicher Salze wie Karbonate oder Sulfate (Shirazi 2010).

Jede dieser Foulingformen wurde in zahlreichen Studien untersucht und deren spezifische Eigenschaften und Auswirkungen auf den Filtrationsprozess detailliert beschrieben. Nichtsdestotrotz ist es auf Grund der komplexen Zusammensetzung der meisten natürlichen Rohwässer nicht wahrscheinlich, dass die dargestellten Foulingtypen in idealer Weise getrennt voneinander auftreten. Jede natürlich auftretende Foulingschicht wird vermutlich eine spezifische Zusammensetzung besitzen, die nicht nur von den individuellen Eigenschaften der im Feedwasser vorhandenen Foulantspezies, sondern auch von deren Interaktionen untereinander, sowie von deren Interaktion mit der Membranoberfläche und den hydrodynamischen Bedingungen im betroffenen Membranmodul abhängig ist (Koo 2012). Die Foulingmechanismen, die zur Entstehung derartiger Multikomponenten-Foulingschichten führen, und die damit ihre spezifischen physikochemischen Eigenschaften bestimmen, sind dabei außerordentlich komplex und vielfältig.

Die Bildung von Foulingablagerungen an der Membranoberfläche (Membranfouling) ist stark mit dem Konzentrationspolarisationsmechanismus assoziiert. Übersteigt bei starker CP der konvektive Transport von Fouling verursachenden Substanzen zur Membranoberfläche in

seiner Ausprägung den konzentrationsgetriebenen Rücktransport (vgl.: Konzept des kritischen Membranflusses (Bacchin 2006)) oder hindern Adsorptionseffekte die Ablösung des Soluten von der Membranoberfläche, so kann der Anstieg der Solute-Konzentration an der Membran dazu führen, dass sich die zunächst unscharf getrennten Phasengrenzen der CP-Schicht immer stärker ausprägen und diese sich schließlich nicht mehr von einer festen oder gelartigen Foulingsschicht unterscheiden lässt (Bacchin 2002a, Bacchin 2002b). Dieser Foulingmechanismus wird mit Bezug auf gelöste organische und kolloidale Bestandteile als Deposit- oder Gelbildung bezeichnet (Bacchin 2005). Kommt es in Folge der Überschreitung des Löslichkeitsproduktes gelöster anorganischer Stoffe zu Ausfällungsprozessen in der CP-Schicht und dadurch zur Bildung kristalliner Ablagerungen an der Membranoberfläche, bezeichnet man dies als „Scaling“ (Antony 2011). Darüber hinaus wurde nachgewiesen, dass der erhöhte Nährstoffgehalt innerhalb der CP-Schicht mikrobiologisches Wachstum und damit Biofouling an der Membranoberfläche begünstigt (Suwarno 2014).

Während CP für alle Membrantrennverfahren einen unvermeidlichen verfahrensbedingten Nachteil darstellt, kann Fouling, im kontinuierlichen Betrieb, durch eine adäquate Anti-Fouling-Strategie zumindest theoretisch vermieden werden. In Anbetracht des beträchtlichen Schadpotentials spielt die Kontrolle von Fouling daher eine Schlüsselrolle bei der Optimierung von Membranfiltrationsprozessen.

Um das Fouling von Membransystemen zu minimieren, existieren unterschiedliche Möglichkeiten. Beispielsweise besteht, auf Grund der engen Beziehung zwischen Fouling und CP, die Möglichkeit, dass Membranfouling durch die Reduzierung von CP ebenfalls minimiert wird. Die dazu notwendige Anpassung der hydrodynamischen Bedingungen im Fließkanal wird durch die Optimierung der Modul- und Spacergeometrie erreicht. Weitere Maßnahmen zur Vermeidung von Fouling stellen die adäquate Vorbehandlung des vorhandenen Rohwassers sowie die Modifikation der Membranoberfläche, z.B. durch Hydrophilisierung, Reduzierung der Rauigkeit, Integration von Bioziden usw. dar (Hamza 1997, Rahaman 2014). Zur Reduktion der Scaling-Gefahr werden chemische Kristallisationsverzögerer, sogenannte Antiscalants, eingesetzt (Antony 2011, Hasson 2006). Beim Einsatz von Antiscalants ist wiederum zu beachten, dass diese, unter bestimmten Umständen, mikrobielles Wachstum fördern und damit die Gefahr von Biofouling erhöhen (Hasson 2006, Sweity 2015). Mikrobielles Wachstum kann durch die Entfernung von Nährstoffen (insbesondere organische und stickstoffreiche Verbindungen) aus dem Feedwasser (z.B. durch Filtration über Aktivkohle) begrenzt (Khedr 2000) oder durch die Zugabe von Chlor inhibiert werden. Da die meisten UO-Membranen nicht beständig gegenüber freiem Chlor sind, werden zur Bekämpfung von Biofouling oft Chloramine eingesetzt (Malaeb 2011). Bereits vorhandene Foulingablagerungen können durch regelmäßig durchgeführte chemische Reinigungen entfernt werden. Außerdem werden seit einiger Zeit osmotische Rückströmeffekte für die mechanische Rückspülung von UO-Membranen erprobt und bereits großtechnisch eingesetzt (Dees 2013, Kim 2014, Sagiv 2005).

### **3.2.1. Eigenschaften von Foulingablagerungen auf NF- und UO-Membranen**

Salzrückhaltende Membranen werden im industriellen Maßstab für gewöhnlich im Querstromverfahren betrieben (vgl. Kapitel 3.1.1). Naturgemäß werden dabei nicht alle im Modulzulauf enthaltene Partikel an der Membranoberfläche abgelagert. Vielmehr verbleibt ein Großteil der Partikel in der Querströmung und verlässt das Modul als Konzentrat. Die

dabei im Modul ablaufende Fraktionierung der Foulantpartikel ist eine komplexe Funktion der operativen Einstellungen, der Geometrie der verwendeten Membranmodule sowie der Eigenschaften der eingesetzten Membranen und Spacer (gemeinsam weiterhin als Filtrationsbedingungen bezeichnet). Sowohl die quantitative Verteilung als auch die spezifische Zusammensetzung der Foulantablagerungen, die sich in NF- und UO-Wickelmodulen bilden, sind demnach charakteristisch für das betreffende Filtrationssystem.

Zu den Mechanismen, die die Partikelabscheidung im Modul beeinflussen, zählt unter anderem die selektive Partikeladsorption auf Grund der spezifischen physiko- und elektrochemischen Oberflächeneigenschaften der verwendeten Membran sowie die bevorzugte Abscheidung verhältnismäßig kleiner Partikel als Folge eines durch Scherkräfte im Fließkanal erzeugten Klassierungseffektes (Sim 2010).

Bezüglich der Verteilung der Foulantpartikel ist bekannt, dass die Membranbeladung im Modul in der Nähe der Spacerfilamente für gewöhnlich höher als an anderen Stellen der Membranoberfläche ausfällt (Melián-Martel 2012, Tran 2007). Gleiches gilt für andere (z.B. auf Grund der Membrantopologie) hydrodynamisch privilegierte Orte an der Membranoberfläche. Da die Hydrodynamik an der Membranoberfläche ebenfalls stark von der Membranpermeabilität abhängig ist, führen Inhomogenitäten hier unmittelbar zu einer ungleichmäßigen Verteilung der Foulingablagerungen im Modul (Mendret 2010). Weiterhin führt der kontinuierliche Permeatabzug zu einem Anstieg der Solutekonzentration in Fließrichtung des Feedstromes. Demzufolge ist sowohl entlang der Längsachse des Membranmoduls als auch senkrecht dazu mit abnehmender Entfernung vom zentralen Permeatsammelrohr (von Wicklung zu Wicklung) mit einer ansteigenden Foulantbeladung zu rechnen (An 2011). Bei Untersuchungen mit UO-Membranen zeigten Salcedo-Díaz et al., dass sich dieser Effekt bereits bei vergleichsweise kurzen Test-Fließzellen mit nur wenigen Dezimetern Länge deutlich auf das Ausmaß der CP entlang des Fließkanals auswirkt (Salcedo-Díaz 2014).

Die Quantität der Foulingablagerungen variiert nicht nur innerhalb einzelner Module einer Filtrationsanlage (Gwon 2003, Mondamert 2009), sondern bei mehreren in Reihe geschalteten Modulen auch von Modul zu Modul (Speth 1998) und von einer Filtrationsstufe zur nächsten (Yang 2008). Dabei ist es primär von den jeweiligen Betriebsparametern und der Rohwasserqualität, aber weniger vom Membrantyp abhängig (Darton 2001), ob die Foulantbeladung von Modul zu Modul steigt (Gwon 2003, Yang 2008), sinkt (Speth 1998) oder in etwa konstant bleibt (Schneider 2005).

Jahreszeitliche Schwankungen in der Rohwasserqualität führen zu einer zusätzlichen zeitabhängigen Variation der Membranbeladung (Mondamert 2009).

Um ein möglichst realistisches Bild der räumlichen Verteilung, Zusammensetzung und Morphologie der unter den üblichen praktischen Bedingungen auftretenden Foulingablagerungen zu erhalten, liefern sogenannte „Modulautopsien“ nützliche Informationen. Tab. 3-2 zeigt die bei ausgewählten Autopsien von UO- und NF-Wickelmodulen festgestellten Membranbeladungen, die an unterschiedlichen Stellen innerhalb einzelner oder mehrerer in Reihe geschalteter Module ermittelt wurden. Das arithmetische Mittel der dargestellten Beladungswerte liegt bei 15,3 g und der Median bei 3 g Trockensubstanz (TS) pro Quadratmeter Membranfläche. Die verhältnismäßig große Abweichung ist das Resultat einzelner stark vom Mittelwert abweichender Werte.

**Tab. 3-2: Beladung von NF- und UO-Wickelmodulen (Quelle: Autopsie-Studien)**

Beladung [g TS/m <sup>2</sup> ]	Membrantyp	Quelle
24,6 - 78	UO	(Yang 2008)
0,63 – 108*	UO	(Leger 1987)
3,4 - 4,4	UO	(Khan 2013)
0,7 - 1,6	UO	(Schaule 2009)
1,5 - 2,5	UO	(Schneider 2005)
0,98 - 1,99	NF	(Speth 1998)
0,8 - 1,8	UO	(Mondamert 2009)
7 - 7,1	NF	(Farooque 2009)

\*In dieser Studie sind Ergebnisse von verschiedenen Betriebsstandorten zusammengefasst.

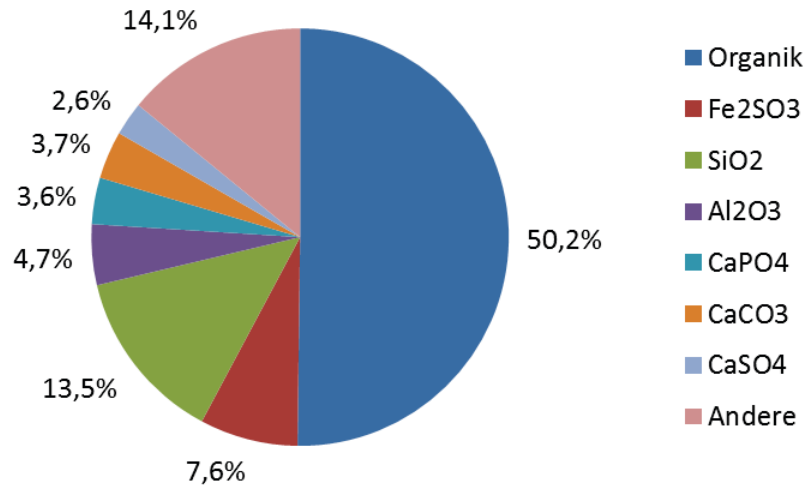
Ebenso wie die Massenverteilung verändert sich meist auch die chemische Zusammensetzung der Foulingablagerungen mit der Fließrichtung des Querstroms. Oft wird davon ausgegangen, dass sich anorganische Präzipitate eher in der Nähe des Konzentratablaufes bilden, wo der Soluteanteil im Feed-Wasser bereits stark erhöht ist. Der Anteil unlöslicher anorganischer und organischer Kolloide ist dagegen im Einlaufbereich von Membransystemen am höchsten, da hier sowohl der Membranflux, als auch die Partikelkonzentration im Feedwasser am höchsten sind. In diesem Bereich der Filtrationsanlage ist daher vorrangig mit kolloidalem und biologischem Fouling zu rechnen.

Während Yang et al. die zuvor dargestellten Vermutungen durch die Autopsie zweier Membranwickelmodule aus der ersten und zweiten Stufe einer von Fouling betroffenen Brackwasser-Entsalzungsanlage im Wesentlichen bestätigen, stellten sie darüber hinaus fest, dass die Neigung zur Gelbildung, entsprechend dem Scalingverhalten, mit steigender Feed-Konzentration in Fließrichtung der Querströmung zunimmt (Yang 2008). Dieses, durch gelöste organische Verbindungen hervorgerufene, organische Fouling übertrifft dabei in seinem Ausmaß sogar das partikuläre organische Fouling in der ersten Stufe des Membransystems (Yang 2008).

Ebenfalls entsprechend der dargestellten Theorie beobachteten Schneider et al. bei der Autopsie aller Module eines Zuges einer zweistufigen UO-Membrananlage, dass sich das Scaling (hier verursacht durch Bariumsulfatausfällung) ausschließlich auf das letzte Modul der zweiten Stufe beschränkt (Schneider 2005). Im vermeintlichen Widerspruch zur dargestellten Theorie steht dagegen die Beobachtung, dass der organische Anteil an der Foulingschicht graduell von ungefähr 30% im ersten Modul auf etwa 55% in den Modulen 4-6 der ersten Stufe ansteigt, während der anorganische Anteil vom ersten bis zum vierten Modul der ersten Stufe von annähernd 70% auf 40-50% abfällt und dann konstant bleibt (Schneider 2005).

Durch die statistische Auswertung der Ergebnisse von 150 Autopsien gefoulter 8 Zoll Wickelmodule mit Polyamidmembranen aus verschiedenen Regionen der Erde war es Darton und Fazel möglich, eine Aussage zur quantitativen Verteilung der weltweit am

weitesten verbreiteten Foulantsubstanzen zu treffen (Darton 2001)<sup>1</sup>. Gemäß dieser Studie spiegelt Abb. 3-4 diese Verteilung in guter Näherung wider. Gleichzeitig weisen Darton und Fazel jedoch auf einige lokale Besonderheiten bei der Foulantverteilung hin (Darton 2001).



**Abb. 3-4: Weltweite Foulantverteilung (Modifiziert übernommen von (Darton 2001))**

Bei der Entsalzung von Meer- und Brackwasser wird Scaling häufig als die Hauptursache für Leistungsverluste angesehen (Lazarova 2008). Dem widersprechend stellten Darton und Fazel fest, dass Scaling in weniger als 7% der untersuchten Fälle zu relevanten, durch Fouling verursachten Problemen führte (Darton 2001). Ebenso waren alle getesteten Membranmodule von Biofouling betroffen, was Biofouling grundsätzlich zu der am weitest verbreiteten Foulingform macht. Dieses trägt dabei jedoch nur bei rund einem Drittel der untersuchten Foulingfälle in relevantem Umfang ( $>10^5$  koloniebildender Einheiten pro  $\text{cm}^2$ ) zum Foulingproblem bei (Darton 2001). Weitere signifikante Foulingprobleme sind laut Darton und Fazel mit der Ablagerung von Eisen und Tonmineralien (Aluminiumsilikat) verbunden (Darton 2001). Außerdem enthielten 67% der untersuchten Foulingschichten mehr als 40% organische Bestandteile (Darton 2001).

Auch bezüglich der Partikelgröße lässt sich die Zahl der bevorzugt am Fouling von UO- und NF-Membranen beteiligten Spezies einschränken. So sind, auf Grund der meist aufwendigen Rohwasseraufbereitung, oft keine größeren Partikel (oberhalb des kolloiden Größenbereiches) mehr im Zulaufwasser der Membrananlage enthalten. Die darin verbliebenen größeren Partikel können sich zudem schwerer den von der Querströmung erzeugten Scherkräften entziehen. Größere Partikel, die sich an der Membranoberfläche aufkonzentrieren, werden daher leichter von der Querströmung erfasst und von ihr mitgerissen. Da dementsprechend nur sehr kleine Partikel lange genug an der Oberfläche von im Querstrom betriebenen Membranen verharren können, sind es hier im Wesentlichen gelöste und kolloidale Bestandteile, die in nennenswertem Umfang zur Bildung von Foulingschichten auf UO- und NF-Membranen beitragen (Sim 2010). Winfield stellt in diesem Zusammenhang fest, dass Membranfouling bei der Aufbereitung partikelreicher sekundärer

<sup>1</sup> Die zitierte Studie ist identisch mit einer Veröffentlichung von van Hoof et. al aus dem Jahr 2002 (van Hoof 2002). Auf Grund des früheren Erscheinungstermins wird hier nur die Veröffentlichung von Darton und Fazel als Quelle der wiedergegebenen Informationen angegeben.

Abwässer mittels Umkehrosmose vornehmlich durch gelöste organische Verbindungen und Partikel  $< 5 \mu\text{m}$  verursacht wird (Winfield 1979). Sugahara et al. grenzen den für das UO-Membranfouling relevanten Partikelgrößenbereich noch weiter ein und beschränken diesen auf Partikelgrößen unterhalb von  $0,45 \mu\text{m}$ , was kolloidale und gelöste Stoffe einschließt (Sugahara 1979). Submicronpartikel kommen im Meerwasser sehr häufig vor. Wells und Goldberg stellten in kalifornischem küstennahen Meerwasser für Partikel der Größenklasse  $< 120 \text{ nm}$  eine Massenkonzentration von  $0,03 - 0,09 \text{ mg/l}$  und Partikelgehalte von  $10^9$  Partikel/ml fest (Wells 1992).

Die Morphologie von unter den üblichen praktischen Bedingungen auftretenden Foulingschichten ist ebenso vielfältig wie deren Zusammensetzung und reicht von schleimig-gelartigen Ablagerungen mit teilweise weit in die Querströmung reichenden dendritischen Fortsätzen, über kompakte, partikulär-poröse Filterkuchen bis hin zu kristallinen Strukturen. Wie die Massenverteilung ist auch die Morphologie der Foulingablagerungen auf der Membranoberfläche stark von jeweils lokal wirksamen hydrodynamischen Bedingungen im Fließkanal abhängig (Chellam 1997, Tarabara 2002, Wiesner 1999). Da die Existenz einer Foulingablagerung ihrerseits die lokal vorhandenen hydrodynamischen Bedingungen beeinflusst, ist dieses Zusammenspiel äußerst komplex. Darüber hinaus spielt die Oberflächenchemie der am Schichtaufbau beteiligten Foulant-Substanzen und der Membranoberfläche eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung einer spezifischen Foulingschichtmorphologie (Tarabara 2002).

Foulingablagerungen können sowohl homogen auf der Membranoberfläche verteilt sein (Schneider 2005) als auch punktuell isoliert vorliegen (Khan 2013, Melián-Martel 2012). Darüber hinaus variiert ihre Dicke in Abhängigkeit von der jeweiligen Lage auf der Membranoberfläche in beachtlichem Umfang (Khan 2013, Melián-Martel 2012, Tran 2007). Die Foulingablagerungen selbst sind dabei oft nicht vollständig homogen aufgebaut, sondern von Hohlräumen und Kanälen durchsetzt. Außerdem ist die Morphologie einer Foulingschicht oft nicht statisch, sondern ändert sich mit den vorliegenden Filtrationsbedingungen.

Auch die Morphologie von biotischen Foulingschichten wird durch das vorliegende Strömungsregime beeinflusst (Vrouwenvelder 2010). Jedoch wird bei biologischem Fouling die räumliche Struktur der Foulingschicht zusätzlich aktiv durch die an ihrer Entstehung beteiligten Mikroorganismen beeinflusst (Smirnova 2010). Mikrobielle Biofilme weisen dabei häufig eine hydrodynamisch optimierte Struktur auf, die die in ihr enthaltenen Mikroorganismen immobilisiert und schützt, aber gleichzeitig den Nährstofftransport auch in tiefer liegende Schichten des Biofilms gewährleistet (Flemming 2010). Biologisch beeinflusste Foulingschichten haben daher häufig eine komplexe, von wasserführenden Kanälen durchzogene, Struktur (Flemming 2010), die nicht allein durch die anliegenden hydrodynamischen Bedingungen erklärt werden kann.

Die hydrodynamischen Einflüsse und physikochemischen Wechselwirkungen, zum einen zwischen den unterschiedlichen Foulantspezies untereinander, zum anderen zwischen den Foulantspezies und der Membranoberfläche, bestimmen nicht nur die äußere Gestalt der Foulingablagerung sondern auch ihren inneren Aufbau, welcher keineswegs homogen sein muss. So stellten Altmann und Ripperger bei CF-Filtrationsversuchen mit polydispersen Partikelsuspensionen fest, dass abhängig von den jeweiligen Betriebsbedingungen Deckschichten mit asymmetrischer Partikelgrößenverteilung auftraten (Altmann 1997). Bei konstantem Filtrationsdruck wurde dabei ein erhöhter Anteil verhältnismäßig großer Partikel

in den an die Membranoberfläche angrenzenden Teilen der Foulingschicht festgestellt, während in den dem Querstrom zugewandten Schichtteilen der Anteil kleinerer Partikel überwog (Altmann 1997). Auch Gwon et al. stellten, bei mit unterschiedlich vorbehandeltem Grundwasser durchgeführten Pilotstudien, fest, dass die sich auf den verwendeten NF- und UO-Membranen bildenden Foulingschichten einen geschichteten Aufbau besaßen. Hier bildeten organische Verbindungen die der Membran näherliegende Schicht, die wiederum von einer Schicht flacher kristalliner Partikel überzogen war (Gwon 2003).

Melián-Martel et al. bemerkten bei Autopsiestudien von UO-Membranwickelmodulen zwar keine Schichtung der auftretenden Ablagerungen, stellten aber fest, dass die punktuell auf der Membranoberfläche vorliegenden Foulingablagerungen hauptsächlich aus partikulärem Material bestanden, das in eine amorphe Matrix eingebettet war.

In mathematischen Modellstudien zeigten Tarabara et al., dass zunächst die stärker kohäsive Fraktion einer binären Suspension hochporöse, netzwerkartige Strukturen an der Membranoberfläche bildet (Tarabara 2002). In den vor Strömungseinflüssen geschützten Zwischenräumen und den Oberflächen dieser porösen Schicht lagert sich anschließend die weniger kohäsive Partikelfraktion an, die so ihrerseits die fragile Netzwerkstruktur stützt (Tarabara 2002). Diese Beobachtung wurde in einer großtechnischen Pilotstudie prinzipiell bestätigt; die praktisch erzeugten Foulingschichten wiesen jedoch zusätzlich eine Schichtstruktur auf, wobei die Homogenität der einzelnen Schichten bezüglich ihrer Zusammensetzung stark variierte (Tarabara 2002).

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sowohl das Ausmaß als auch die physikochemischen Eigenschaften von im realen Filtrationsbetrieb auftretenden Foulingablagerungen stark von den jeweiligen Filtrationsbedingungen abhängig sind. Ohne die genauen Mechanismen zu kennen, die zur Bildung spezifischer Foulingformen führen, und trotz der grundsätzlich unüberschaubaren Anzahl unterschiedlicher Foulingschichttypen lassen sich in verschiedenen von Fouling betroffenen Membrananlagen jedoch häufig Zonen abgrenzen, in denen vermehrt Foulingablagerungen mit ähnlichen charakteristischen Eigenschaften auftreten. Die in den zitierten Fallstudien beschriebenen Unterschiede in der örtlichen Verteilung der Foulingschwerpunkte und der verschiedenen Foulingformen deuten darauf hin, dass durch eine adäquate Anpassung der Betriebsbedingungen das auftretende Fouling zwar nicht komplett vermieden, aber sehr wohl in seiner jeweiligen Ausprägung beeinflusst werden kann. Bezüglich der Teilchengröße stellen gelöste und kolloidale Bestandteile beim Fouling von UO- und NF-Membranen die größten Probleme dar.

### **3.2.2. Hydraulischer Widerstand von Foulingschichten**

Da die, unter den üblichen praktischen Bedingungen auftretenden, Foulingschichten eine sehr unterschiedliche Struktur und/oder Zusammensetzung aufweisen, existiert keine einheitliche mechanistische Theorie, die den Stofftransport durch nicht näher definierte Foulingschichten beschreibt. In Kapitel 3.1.3 wurde jedoch bereits darauf hingewiesen, dass sich der Stoffstrom durch eine beliebige Filterschicht phänomenologisch durch Gleichung [3-9] beschreiben lässt. Entsprechend ist auch die Beschreibung des Stofftransports durch eine, an die Membran angelagerte Foulingschicht auf diese Weise möglich.



Einem solchen Ansatz entspricht das bekannte Filtrationsgesetz von Darcy, das den Transport eines newtonischen Fluids  $w$  in einer porösen Partikelschüttung beschreibt (Darcy 1856):

$$j_{F,w} = \dot{N}_{F,w} \tilde{V}_w = \frac{K_{F,w}^*}{\eta_w} \frac{\Delta p_F}{\ell_F} \quad [3-33]$$

Der auf die Foulingschichtdicke  $\ell_F$  bezogene Druckverlust<sup>1</sup>  $\Delta p$  ist demnach proportional zur Volumenstromdichte  $j_{F,w}$  und zur dynamischen Viskosität des Fluids  $\eta_w$ . Der Proportionalitätsfaktor  $K_{F,w}^*$  wird als hydraulische oder intrinsische Permeabilität der Foulingschicht für das newtonische Fluid  $w$  bezeichnet.  $K_{F,w}^*$  hängt ausschließlich von der Geometrie der durchströmten Foulingschicht ab und besitzt die Einheit „m<sup>2</sup>“. Die Richtigkeit von Gleichung [3-33] muss für jeden Anwendungsfall individuell überprüft werden.

Der Umstand, dass die Flüssigkeit auf Grund der Windungen der Poren (Tortuosität) eine Strecke durchströmt, die länger als  $\ell_F$  ist, wird durch den Tortuositätsfaktor  $\tau$  berücksichtigt.  $\tau$  ist durch das Quadrat des Verhältnisses der mittleren effektiven Länge  $\ell'$  des Transportweges durch eine poröse Schicht zur Dicke  $\ell$  der Schicht definiert:

$$\tau = \left( \frac{\ell'}{\ell} \right)^2 \quad [3-34]$$

Es existieren zahlreiche empirische Korrelationen zwischen Porosität und Tortuosität (Coutelieris 2012).

In der dargestellten Form berücksichtigt die Darcy-Gleichung nicht, dass Randeffekte an den Phasengrenzen zwischen Feststoff und Fluid das Fließverhalten des Fluids beeinflussen. Brinkman schlägt daher eine Erweiterung des Darcy-Gesetzes vor (Brinkman 1947). Mit  $u_{x,w}$  als dem Geschwindigkeitsvektor des Fluids lautet das entsprechend erweiterte Darcy-Gesetz in differentieller Schreibweise:

$$\frac{\partial p}{\partial x} = \eta_\varepsilon \nabla^2 u_{x,w} + \frac{\eta_w}{K_{F,w}^*} u_{x,w} \quad [3-35]$$

Die effektive Viskosität  $\eta_\varepsilon$  steht in Zusammenhang mit der dynamischen Viskosität des Solventen  $\eta_w$  und der Porosität des porösen Mediums.  $\eta_\varepsilon$  sollte nicht als Viskosität im eigentlichen Sinne betrachtet werden, sondern als Parameter, der die Viskosität eines Fluids um den Einfluss einer nicht linearen Abnahme der Schubspannung an den Phasengrenzen korrigiert.

Die Größe  $\ell_F / K_{F,w}^*$  in Gleichung [3-33] wird als hydraulischer (oder intrinsischer) Widerstand  $R_F^*$  der Foulingschicht bezeichnet und entspricht dem Durchtrittswiderstand gegenüber Wasser. Gleichung [3-33] lässt sich damit auch schreiben wie:

$$j_{F,w} = \frac{\Delta p_F}{\eta_w R_{F,w}^*} \quad [3-36]$$

---

<sup>1</sup> Der Druckverlust wird als positive Größe betrachtet.

Die Zugrundelegung der Darcy-Gleichung impliziert, dass es sich beim hydraulischen Widerstand um einen rein „strukturellen“ Parameter handelt, der direkt von der Geometrie und der räumlichen Anordnung der in der Foulingschicht vorhandenen Partikel abhängig ist.

Bezieht man den hydraulischen Foulingschichtwiderstand auf die vorhandene flächenbezogene Foulantbeladung der Membran  $\tilde{M}_M$ , bezeichnet man diese normalisierte Form als *spezifischen* hydraulischen Widerstand  $\alpha_F$  (Chellam 1997, Endo 2001, Park 2008).  $\alpha_F$  besitzt die Einheit „m/kg“.

$$\alpha_F = \frac{R_{F,w}^*}{\tilde{M}_M} = \frac{R_{F,w}^* A_M}{M_F} \quad [3-37]$$

Auf Grund der formalen Analogie zwischen der Darcy-Gleichung ([3-33]) und Gleichung [3-17] lässt sich auch für eine Löslichkeitsmembran anhand einer gemessenen Membranpermeabilität ein hydraulischer Widerstand angeben. Es gilt der folgende Zusammenhang:

$$R_{M,w}^* = \frac{1}{\eta_w K_{M,w}} \quad [3-38]$$

Berücksichtigt man den mehrschichtigen Aufbau moderner Löslichkeitsmembranen, wird klar, dass ein auf experimentelle Weise ermittelter hydraulischer Widerstand keine Rückschlüsse auf den hydraulischen Widerstand der einzelnen Membranschichten zulässt. Ähnliche Probleme ergeben sich bei komplexen Foulingschichtzusammensetzungen.

Geht man davon aus, dass sich der gemessene Druckverlust über die Membran beim Auftreten einer Deckschicht um den Druckverlustbeitrag der Foulingschicht  $\Delta p_F$  vergrößert, lässt sich der scheinbare Gesamtdruckverlust über die Membran und die angrenzende Foulingschicht  $\Delta p_{tot,app}$  wie folgt schreiben:

$$\Delta p_{tot,app} = \Delta p_{tot,eff} + \Delta \pi_M = \Delta p_{M,eff} + \Delta p_F + \Delta \pi_M \quad [3-39]$$

Nimmt man weiter an, dass die Stoffströme, welche Membran und Foulingschicht passieren, volumenmäßig nahezu identisch sind ( $\dot{J}_M = \dot{J}_F$ ) und Wasser den bei weitem größten Anteil dieses Volumenstromes ausmacht ( $\dot{J}_M = \dot{J}_{M,w}$ ), lässt sich Gleichung [3-17] unter Berücksichtigung von [3-38] und [3-39] zu [3-40] erweitern.

$$\dot{J}_M = \frac{\Delta p_{tot,eff}}{\eta_w \cdot R_{tot,w}^*} = \frac{\Delta p_{tot,app} - \Delta \pi_M}{\eta_w \cdot (R_{M,w}^* + R_{F,w}^*)} \quad [3-40]$$

Hierbei entspricht  $\dot{J}_M$  dem gesamten Volumenflux durch die Membran.

Zu Beginn des Kapitels wurde bereits erwähnt, dass die meisten unter den üblichen praktischen Bedingungen auftretenden Foulingschichten keine homogene Struktur und/oder Zusammensetzung besitzen. Vielmehr sind sie aus einer verschiedenen Anzahl beliebig kleiner Volumenelemente (Foulingschichtkompartimente) zusammengesetzt. Jedes dieser Foulingschichtkompartimente besitzt eigene physikochemische Eigenschaften, die auch dessen individuellen hydraulischen Widerstand bestimmen. Da sich diese Kompartimente einer Foulingschicht in der Praxis oftmals in Schichten senkrecht zur

Permeatströmungsrichtung ausbilden (vgl. Kap. 3.2.1), werden diese der Reihe nach durchströmt. Die individuellen hydraulischen Widerstände dürfen daher zu einem Gesamtwiderstand aufsummiert werden. Der Gesamtflux durch eine Membran und die angrenzende Foulingschicht  $j_M$  ergibt sich somit zu

$$j_M = \frac{\Delta p_{tot,app} - \Delta \pi_M}{\eta_w \cdot (R_{M,w}^* + R_{F1,w}^* + R_{F2,w}^* + R_{F3,w}^* + \dots)} \quad [3-41]$$

Die dem hydraulischen Membranwiderstand  $R_{M,w}^*$  nachfolgenden Widerstände sind den einzelnen Foulingschichtkompartimenten zuzuordnen.

Auch wenn Gleichung [3-41] suggeriert, dass der hydraulische Widerstand jedes einzelnen Foulingschichtkompartimentes bestimmt werden kann, ist es in der Praxis nahezu unmöglich, messtechnisch zu differenzieren, welches Foulingschichtkompartiment in welchem Umfang zum Gesamtwiderstand beiträgt (Franken 2009). Auf Grund dessen wird meist ausschließlich der Gesamtwiderstand einer Foulingschicht angegeben.

Tab. 3-3 bietet ein Überblick über das Ausmaß des hydraulischen Widerstandes von Foulingschichten, die sich bei unterschiedlichen Filtrationsbedingungen auf NF- und UO-Membranen gebildet haben. Die Werte für den hydraulischen Widerstand wurden anhand der in den zitierten Quellen angegebenen spezifischen hydraulischen Widerstände ermittelt. Dabei wurde eine für den großtechnischen Betrieb realistische Membranbeladung von 5g TS/m<sup>2</sup> angenommen (vgl. Tab. 3-2). Die Höhe der angegebenen Werte deutet darauf hin, dass Foulingschichten durch ihren hydraulischen Widerstand die Leistungsfähigkeit von salzrückhaltenden Membranen maßgeblich mitbestimmen können<sup>1</sup>.

**Tab. 3-3: Übersicht gemessener hydraulischer Foulingschichtwiderstände**

Spezifischer hydraulischer Widerstand [m/kg]	Hydraulischer Widerstand [m <sup>-1</sup> ]	Foulant	Membran -typ	Betriebs- beding- ungen	Quelle
5,95x10 <sup>15</sup>	2,98x10 <sup>13</sup>	Mischung von Alginat und Huminsäure	UO	CF	(Sioutopoulos 2010)
2,89x10 <sup>15</sup>	1,45x10 <sup>13</sup>	Silikatpartikel (0,1 – 3 µm)	UO	CF	(Park 2008)
6,1x10 <sup>15</sup>	3,05x10 <sup>13</sup>	Geflocktes Alginat	NF	DE	(Listiarini 2009)
1,25x10 <sup>15</sup>	6,25x10 <sup>12</sup>	Mischung von Silikatpartikeln (20 nm) und Huminsäure	UF	DE	(Taheri 2013a)
1,73x10 <sup>14</sup>	8,65x10 <sup>11</sup>	Latexpartikel (100 nm)	UF	DE	(Chun 2001)

<sup>1</sup> Der hydraulische Widerstand einer konventionellen UO-Membran beträgt ca. 1x10<sup>14</sup> m<sup>-1</sup>.

$5 \times 10^{15}$	$2,5 \times 10^{13}$	Mischung von Alginat und Huminsäure	UO / NF	CF	(Karabelas 2014b)
$1,64 \times 10^{18}$	$8,21 \times 10^{15}$	NOM aus Oberflächenwasser	UO	CF	(Mattaraj 2010)
$1,07 \times 10^{16}$	$5,35 \times 10^{13}$	Alginat	UF	DE	(Ye 2005b)
$5,72 \times 10^{14}$	$2,86 \times 10^{12}$	Silikatpartikel (40 nm)	UO	DE	(Sim 2011)
$1,95 \times 10^{14}$	$9,75 \times 10^{11}$	Silikatpartikel (125 nm)	UF / NF	CF	(Yuan 2010)

### 3.2.2.1. Widerstandsmodell für partikuläre Schichten

Um den hydraulischen Widerstand von partikulären Schichten aus Festkörpern im Gültigkeitsbereich der Darcy-Gleichung rechnerisch abzuschätzen, wurden Gleichungen entwickelt, die die wesentlichsten Strukturparameter der Schichten enthalten. Zu den am häufigsten angewandten Modellen zur Beschreibung dicht gepackter Schichten zählen die Modelle von Brinkman<sup>1</sup> (Dullien 1992) [3-42] und Kozeny und Carman [3-43] (Carman 1937, Kozeny 1927):

$$R_F^* = \frac{72 \cdot \ell_F}{d_{32}^2 \left[ 3 + \frac{4}{1 - \varepsilon_{eff}} - 3 \sqrt{\frac{8}{1 - \varepsilon_{eff}}} - 3 \right]} \quad [3-42]$$

$$R_F^* = \kappa \cdot \frac{(1 - \varepsilon_{eff})^2 \cdot 36 \cdot \ell_F}{\varepsilon_{eff}^3 \cdot d_{32}^2} \quad [3-43]$$

sowie das empirische Modell von Rumpf und Gupta [3-44] (Rumpf 1971):

$$R_F^* = \frac{5,6 \cdot \ell_F}{\varepsilon_{eff}^{5,5} \cdot d_{32}^2} \quad [3-44]$$

Alle Widerstandsfunktionen gelten unter der Voraussetzung einer homogenen und fixierten Schichtstruktur. Diese liegt vor, wenn die Porosität und die Partikelgrößenverteilung in allen Volumenelementen der Schicht gleich sind und sich die Positionen der Partikel innerhalb der Schicht mit der Zeit nicht verändern. In beiden Gleichungen entspricht  $\ell_F$  der Dicke der porösen (Fouling-)Schicht und  $d_{32}$  dem Sauterdurchmesser. Der Sauterdurchmesser ist der Äquivalentdurchmesser bezogen auf die mittlere volumenbezogene spezifische Oberfläche  $\bar{S}_V$  der Partikel in der Foulingschicht:

$$d_{32} = \frac{6}{\bar{S}_V} \quad [3-45]$$

<sup>1</sup> Eine um die effektive Viskosität erweiterte Form dieses Zusammenhangs liefert Lundgren (Lundgren 1972).

Die effektive Porosität  $\varepsilon_{eff}$  repräsentiert den Hohlraumvolumenanteil, den die Flüssigkeit beim Durchströmen des porösen Systems beansprucht. Setzt man voraus, dass alle Hohlräume durchflossen werden, so gilt für makroskopische Systeme die Beziehung:

$$\varepsilon_{eff} = \varepsilon = 1 - \text{Feststoffanteil } \phi \quad [3-46]$$

Unter praxisnahen Filtrationsbedingungen ist zu beachten, dass es sich bei einem variierenden Anteil der Poren, in den aus polydispersen, ungleichförmigen Partikeln aufgebauten Foulingschichten, um nicht durchströmte Toträume handelt. Ebenso muss in mikroskopischen Porensystemen berücksichtigt werden, dass an der Feststoffoberfläche haftende, von der Strömung nicht verdrängte Flüssigkeitsschichten, die effektive Porosität zusätzlich in nicht geringem Umfang verringern (Albert 1972). Unter den geschilderten Bedingungen stellt Gleichung [3-46] daher keine vertretbare Annahme dar.

Die Massenbeladung einer Membran lässt sich bei bekannter Feststoffdichte der Partikel in der Deckschicht ( $\rho_s$ ) berechnen durch (Faibish 1998):

$$\tilde{M}_M = \rho_s (1 - \varepsilon) \ell_F \quad [3-47]$$

Handelt es sich bei den Partikeln, die die Foulingschicht bilden, um monodisperse Kugeln ( $d_{32} = d_K$ ), deren Feststoffdichte  $\rho_s$  und Durchmesser  $d_K$  bekannt sind, ergibt sich der spezifische hydraulische Widerstand der Partikelschicht gemäß [3-37], [3-43] und [3-47] zu

$$\alpha_F = \kappa \cdot \frac{36 \cdot (1 - \varepsilon)}{d_K^2 \rho_s \varepsilon^3} \quad [3-48]$$

Während das Widerstandsmodell von Rumpf und Gupte auf einem dimensionsanalytischen Ansatz und rein empirischen Forschungsergebnissen beruht, ist das Modell von Kozeny und Carman (KCG) semiempirisch und basiert auf einer konkreten Modellvorstellung der zu beschreibenden partikulären Schicht. Demnach wird die partikuläre Schicht als poröses System mit parallelgeschalteten zylindrischen Poren betrachtet, die laminar durchströmt werden und für die das Gesetz von Hagen-Poiseuille gilt (Ripperger 2003). Die Kozeny-Carman-Konstante  $\kappa$  ist eine Funktion der Porosität und der Tortuosität  $\tau$  der Foulingschicht (Mota 2001). Es gilt:

$$\kappa = \kappa_0 \tau^2 \quad [3-49]$$

$\kappa_0$  entspricht hierbei einem Koeffizienten, der die Form des Querschnitts der durchströmten Poren beschreibt. Für Packungen kugelförmiger Partikel besitzt  $\kappa_0$  den konstanten Wert 2 (Dias 2008, Mota 2001). Auf Grund der starken Beeinflussung durch Wandeffekte ist  $\tau$  im Porositätsbereich  $< 0,36$  wiederum eine Funktion der Porosität mit (Dias 2008):

$$\tau = 1 / \varepsilon^n \quad [3-50]$$

Bei Deckschichten annähernd kugelförmiger Teilchen mit enger Partikelgrößenverteilung und einer Porosität um 0,4 wird (auch im kolloidalen Größenbereich!) oftmals die auf experimentellen Untersuchungen basierende Annahme  $\kappa = 5$  getroffen (Rumpf 1971).

Trotz der häufigen Anwendung der KCG im Bereich der Membranfiltration haben experimentelle Untersuchungen wiederholt gezeigt, dass ihre Vorhersagen bezüglich dünner, kolloidaler Foulingschichten, wie sie unter den üblichen praktischen Bedingungen

auf salzrückhaltenden Membranen auftreten, meist schlecht mit der Realität übereinstimmen (Aimar 2003). Eine naheliegende Erklärung hierfür ist, dass auf Grund mangelnder messtechnischer Differenzierung möglicherweise verschiedene im Zusammenhang mit Fouling auftretende Widerstände (*vgl. Kapitel 3.2.3*) gemeinsam quantifiziert werden. Da durch die KCG nur strukturbedingte Reibungswiderstände, die beim Durchströmen einer homogenen Foulingschicht auftreten, beschrieben werden können, müssen alle Versuche, derartige (kombinierte) Messwerte mittels der KCG zu beschreiben, zwangsläufig zu abweichenden Ergebnissen führen.

Darüber hinaus werden zahlreiche modellbedingte Ursachen dafür vermutet, dass die Vorhersagen der KCG oftmals schlecht mit experimentellen Beobachtungen übereinstimmen. So ist es generell fraglich, ob das Permeabilitätsverhalten für die meist komplex zusammengesetzten und heterogen aufgebauten Foulingschichten durch simple geometrische Größen wie der Porosität und einer charakteristischen Körnungsgröße des Porensystems ausreichend charakterisiert wird. Laut Schäfer und Nirschl existiert zwar ein exponentieller Zusammenhang zwischen Porosität und Widerstand einer kolloidalen Partikelschicht, dieser ist jedoch weiterhin von Ionenstärke, pH-Wert und Kompressionsrate abhängig (Schäfer 2010). Valdes-Parada et al. zeigen unter Verwendung numerischer Methoden, dass der Einfluss der Porenkonfiguration auf die Permeabilität einer porösen Schicht nur unzureichend durch die KCG beschrieben wird (Valdes-Parada 2009). Zudem haben im kolloidalen Maßstab interpartikuläre Kräfte, die zwischen den Foulantpartikeln wirken, beträchtlichen Einfluss auf die Partikelanordnung innerhalb der Foulingschicht und sind daher für deren Durchströmungswiderstand von fundamentaler Bedeutung (Bowen 2007). Da derartige Interaktionen in der KCG nicht berücksichtigt werden, kann dies zu signifikanten Abweichungen führen.

Unter Zuhilfenahme mathematischer Modelle konnten Schippers et al. nachweisen, dass Kolloide unterhalb einer Größe von 50 nm maßgeblich für den foulingbedingten Fluxrückgang von UO-Membranen verantwortlich sind (Schippers 1981). Die Porenweite bzw. der hydraulische Durchmesser  $d_h$  einer Schüttung aus 50 nm großen, monodispersen Kugeln lässt sich durch den folgenden Zusammenhang abschätzen (Stieß 2009b):

$$d_h = 4 \cdot \frac{\varepsilon}{1 - \varepsilon} \cdot \frac{1}{S_v} \quad [3-51]$$

Nimmt man für die dichteste Zufallspackung gleich großer Kugeln eine Porosität von 36 % an (Gotoh 1974, Song 2008), ergibt sich daraus ein hydraulischer Porendurchmesser von 19 nm. In derartigen Nanokanälen wird das Verhalten von Flüssigkeiten maßgeblich von physikochemischen Interaktionen zwischen der Flüssigkeit und den Wandungen der Kanäle (Wandeffekten) bestimmt (Chivilikhin 2012). Zu diesen nicht mechanischen Wechselwirkungen zählen unter anderem Ladungseffekte und van-der-Waals-Wechselwirkungen sowie hydrophobe Wechselwirkungen. Unter den beschriebenen Umständen ist die Gültigkeit von klassischen, kontinuumsmechanischen Modellen daher grundsätzlich in Frage zu stellen. Oertel gibt an, dass Flüssigkeitsfilme ab einer Dicke von weniger als 5 nm (entspricht etwa 10 Moleküllagen<sup>1</sup>) nicht mehr als Kontinuum aufgefasst werden können, weil nichtlineare Veränderungen der Normal- und Schubspannungen

---

<sup>1</sup> Bereits bei weniger als 100 Moleküllagen können graduelle Abweichungen vom Newtonschen Verhalten auftreten (Oertel jr. 2012).

auftreten (Oertel jr. 2012, Oertel jr. 2011). Dementsprechend darf die dynamische Viskosität  $\eta$  hier nicht länger als konstante Stoffeigenschaft betrachtet werden, sondern ist abhängig von der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$ . Dieser Umstand ist bei der Anwendung der Darcy-Gleichung in nanoporösen Systemen entsprechend zu berücksichtigen. Die auf der Gültigkeit der Darcy-Gleichung (bzw. des Hagen-Poiseuille-Gesetzes) beruhende KCG ist dementsprechend im Porengrößenbereich  $< 50$  nm vermutlich nicht mehr uneingeschränkt gültig.

Taylor und Ren geben weiterhin an, dass es im Zentrum von sehr feinen Kapillaren zu einer Überlappung der elektrischen Doppelschicht kommen kann, die das Strömungsfeld in diesem Bereich beeinflusst. Auf Grund dieses ebenfalls nicht druckabhängigen Effektes sei die Kontinuumsmechanik unterhalb eines Kapillardurchmessers von  $1 \mu\text{m}$  nicht mehr uneingeschränkt gültig (Taylor 2005).

Schließlich weist Olsen darauf hin, dass bei sehr geringen hydraulischen Gradienten osmotisch induzierte Ströme zu einer Abweichung vom Darcy-Gesetz führen können (Olsen 1985).

### **Einfluss geometrischer Partikeleigenschaften und Dispersitätsgrad**

Gemäß Gleichung [3-43] besteht eine Proportionalität zwischen dem hydraulischen Widerstand einer Foulingschicht und der Größe der enthaltenen Foulantpartikel. Eine monodisperse Partikelgrößenverteilung stellt, unter den üblichen praktischen Filtrationsbedingungen, jedoch keine realistische Annahme dar. Endo und Alonso entwickelten deshalb ein Widerstandsmodell, welches die Partikelform und den Dispersitätsgrad berücksichtigt. Hierbei wird eine logarithmische Normalverteilung der volumenäquivalenten Kugeldurchmesser der Partikel in der Foulingschicht  $d_v$  mit der Standardabweichung  $\sigma$  zu Grunde gelegt (Endo 2002):

$$R_F^* = \frac{18\ell \varphi_{dyn} \nu_\varepsilon (1 - \varepsilon)}{d_{vg}^2 \exp(4 \ln^2 \sigma_g) \varepsilon^2} \quad [3-52]$$

Der dynamische Formfaktor  $\varphi_{dyn}$  entspricht dem Verhältnis der Stokes'schen Reibungskräfte, die auf das betrachtete unregelmäßige Foulantpartikel wirken, zu den auf eine volumenäquivalente Kugel wirkenden Reibungskräften (Davies 1979).  $\sigma_g$  ist die geometrische Standardabweichung der Anzahl-Partikelgrößenverteilung,  $d_{vg}$  das geometrische Mittel aller  $d_v$  und  $\nu_\varepsilon$  eine Funktion der Porosität (Porenfunktion). Für monodisperse, kugelförmige Foulantpartikel und unter Verwendung der Porenfunktion  $\nu_\varepsilon = 10(1 - \varepsilon) / \varepsilon$  entspricht [3-52] der Kozeny-Carman-Gleichung mit  $\kappa(\varepsilon) = 5$  (Endo 2002).

Bezüglich des Einflusses des Dispersitätsgrads auf die Porosität stellten McDonogh et al. unter Verwendung zweidimensionaler stochastischer Modelle<sup>1</sup> fest, dass polydisperse

<sup>1</sup> Hierbei wurde als einzige limitierende Annahme zugrunde gelegt, dass bei der schichtweisen „Anschwemmung“ runder Teilchen ein abzulagerndes Teilchen jeweils auf zwei bereits abgelagerten Teilchen ruhen muss. Die sich somit ergebende zufällige Positionierung eines jeden Teilchens innerhalb der Deckschicht wurde als endgültig betrachtet (Haftung beim ersten Kontakt).

Foulingsschichten (unter den speziellen veranschlagten Randbedingungen) höhere Porositäten als ideal gepackte monodisperse Foulingsschichten aufweisen (McDonogh 1998). Dies wurde auch durch experimentelle Untersuchungen bestätigt. Dabei zeigte sich jedoch, dass die Modellvorhersagen für die Porosität, verglichen mit den experimentellen Ergebnissen, meist zu hoch ausfielen. Eine mögliche Erklärung hierfür ist, dass die angewandten Modelle nicht berücksichtigen, dass im Zuge einer fortlaufenden Filtration sehr kleine Partikel in die Foulingsschicht eindringen (infiltrieren) und bereits ausgebildete Porenräume auffüllen können (McDonogh 1998). Andererseits gewinnen mit abnehmender Partikelgröße die Haftkräfte gegenüber den Massenkräften zunehmend an Bedeutung. Dadurch bleiben bei der Deckschichtbildung Partikel in Positionen haften, von denen aus sie sich ohne Haftkräfte in tiefer gelegene Lücken bewegen könnten. Es bleiben demnach mehr Lücken unausgefüllt. Als Konsequenz kann die Porosität sehr fein disperser Deckschichten auch bedeutend erhöht ausfallen (Stieß 2009c).

Auf Grund der überaus komplexen Zusammenhänge ist es äußerst schwierig, eine allgemeingültige Theorie zu formulieren, die es ermöglicht die Porosität von polydispersen Deckschichten vorherzusagen. Trotzdem existieren einige Modelle, die es, unter Zugrundlegung stark vereinfachender Annahmen, erlauben die Porosität von Deckschichten mit bekannter Größenverteilung und Partikelform abzuschätzen. Diese Ansätze basieren überwiegend auf geometrischen Betrachtungen und sind meist mit sehr speziellen Anforderungen an die entsprechende Deckschicht verbunden. Um die Porosität bidisperser (binärer) Partikelschichten  $\varepsilon_{bi}$  anhand des Partikelgrößenverhältnisses und der Volumenanteile abzuschätzen, entwickelten beispielsweise Dias et al. die folgende teilempirische Gleichung<sup>1</sup> (Dias 2004):

$$\varepsilon_{bi} = \frac{\varepsilon_d^0 (1 - x_D) \exp(1,2264 x_D^{1/\sqrt{d_d/d_D}})}{1 - \varepsilon_d^0 x_D} \quad [3-53]$$

Hierbei ist  $\varepsilon_d^0$  die Porosität einer monodispersen Schicht aus Partikeln der kleineren Partikelgröße und  $x_D$  der Volumenanteil großer Partikel in der Mischung. Einen weiteren empirischen Ansatz liefert Jeschar (Jeschar 1964).

### Einfluss der Permeationsrate

Strömt ein viskoses Fluid durch eine kompressible Foulingsschicht, wird durch Stokes'sche Reibung Fluiddruck auf das Feststoffgerüst der Foulingsschicht übertragen. Auf Grund dieser sukzessiven Druckübertragung nimmt die Dichte bzw. der Feststoffgehalt der Foulingsschicht in Richtung der Membranoberfläche in der Regel zu (Lin 2000, Ripperger 2003, Shirato 1991). Die Reduzierung der Fließräume zwischen den Partikeln führt wiederum zu einer Abnahme der Porosität (und dies wiederum zu einer Zunahme des hydraulischen Widerstandes der Foulingsschicht), die von der Permeationsrate (Durchströmungsgeschwindigkeit) abhängig ist. Handelt es sich bei den Foulantpartikeln um starre, nicht verformbare Körper, ist die maximal erreichbare Packungsdichte durch die Geometrie sowie die elektrochemischen Eigenschaften der Partikel vorgegeben. Da die Partikelpackung in kolloidalen Schichten maßgeblich von elektrostatischen

---

<sup>1</sup> Gültigkeit im Bereich  $d_d/d_D \leq 0,1$ .



Oberflächenkräften bestimmt wird, ist von einer generellen Kompressibilität kolloidaler Foulingschichten auszugehen (Albert 1972). Petsev et al. teilen diese Auffassung und zeigen, dass die Permeabilität einer Schicht aus geladenen Kolloiden maßgeblich von der Durchströmungsgeschwindigkeit abhängt (Petsev 1993). Auch Schäfer und Nirschl bestätigen, dass die Abstände zwischen den Partikeln in einer Schicht aus nanoskaligen Partikeln durch das Gleichgewicht zwischen mechanischer Kompression und elektrostatischer Abstoßung bestimmt werden. Sie ergänzen jedoch, dass die räumliche Anordnung der Partikel kaum von der Kompressionsrate bestimmt wird, sondern fast ausschließlich elektrostatisch bedingt ist (Schäfer 2010).

Wegen der sukzessiven Verdichtung existiert für kompressible Foulingschichten keine lineare Beziehung zwischen Schichtdicke und Druckverlust, wie diese in der Darcy-Gleichung vorausgesetzt wird. Ebenso darf der spezifische Widerstand einer kompressiblen Schicht nicht mehr als Materialkonstante betrachtet werden (Sorensen 1996). Oft wird der spezifische Widerstand entsprechend Gleichung [3-54] als abhängig vom gemessenen Transmembrandruck  $\Delta p_{tot,app}$  betrachtet (Mendret 2009).

$$\alpha_F = \alpha_0 (\Delta p_{tot,app})^n \quad [3-54]$$

$\alpha_0$  ist hierbei eine Konstante und  $n$  der Kompressibilitätsfaktor.

Shirato und Murase zeigten weiterhin, dass die durch Stokes'sche Reibung hervorgerufene Kompression einer Foulingschicht aus kolloidalen Silikatpartikeln nur bis zu einem gewissen Grad reversibel ist (Shirato 1991). Vermutlich ist dieser Effekt auf stark abstandsabhängige<sup>1</sup> van-der-Waals-Wechselwirkungen zurückzuführen, die bei genügender Kompression der Deckschicht auch bei gleichartig geladenen Partikeln zur dauerhaft beständigen Haftung führen.

### **Einfluss der Elektrolytkonzentration**

Die Porosität einer Foulingschicht aus gleichartig geladenen einzeln (nicht agglomeriert) vorliegenden Partikeln ist grundsätzlich höher als die einer ansonsten identisch zusammengesetzten Schicht aus ungeladenen Teilchen (McDonogh 1998). Ursache hierfür sind elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den Partikeln, die die Foulingschicht bilden. Da Partikel in wässrigem Milieu, bei den für natürliche Wässer üblichen pH-Werten, meist eine stark negative Oberflächenladung aufweisen, handelt es sich bei den hier wirkenden Kräften fast ausschließlich um elektrostatische Abstoßungskräfte. Diese Abstoßungskräfte vergrößern den Kontaktabstand<sup>2</sup> zwischen den Partikeln und somit die Porosität der Foulingschicht.

Die Fähigkeit eines geladenen Partikels, Kraft auf andere geladene Partikel auszuüben, wird häufig durch das gut messbare Zeta-Potential ( $\zeta$ ) beschrieben. Dieses ist ein Maß für die Potentialdifferenz zwischen dem elektrischen Potential des Dispersionsmediums und dem wirksamen elektrischen Potentials an der Scherfläche, die sich bei Bewegung der Partikel (bei elektrokinetischen Messungen) im diffusen Teil der elektrischen Doppelschicht (EDS)

<sup>1</sup> Die Wechselwirkungsenergie fällt etwa mit der sechsten Potenz des Abstandes.

<sup>2</sup> Als „Kontaktabstand“ wird nachfolgend der Abstand zwischen zwei Teilchen, bzw. der mittlere Abstand innerhalb einer Gruppe von Teilchen, bezeichnet, der unter Berücksichtigung aller wirkenden Wechselwirkungskräfte zwischen den Feststoffoberflächen der Teilchen besteht.

ausbildet. Das Zeta-Potential ist damit das nach außen wirksame Potential des Partikels. Auf Grund der in wässriger Umgebung meist negativen Oberflächenladung von Partikeln deutet ein stark negatives Zeta-Potential der am Schichtaufbau beteiligten Partikel auf große Kontaktabstände zwischen den Partikeln und somit auf eine hohe Porosität der Foulingschicht hin. Dem widersprechend zeigen Schaefer und Nirschl, dass eine Schicht aus nanoskaligen Partikeln bei konstanter Elektrolytkonzentration seine maximale Porosität am isoelektrischen Punkt der Partikel erreicht (Schäfer 2010). Hier gleichen sich negative und positive Oberflächenladungen aus. Eine Agglomeration der Teilchen ist somit wahrscheinlich.

Das Ausmaß der elektrostatischen Abstoßung wird jedoch nicht ausschließlich von der elektrischen Oberflächenladung der betreffenden Partikel bestimmt, sondern ist in hohem Maße von der Elektrolytkonzentration des Dispersionsmediums abhängig. Während eine Änderung des pH-Wertes, durch die Beeinflussung funktioneller Oberflächengruppen, die Oberflächenladung der Partikel selbst verändert, hat eine Erhöhung der Elektrolytkonzentration eine Kompression der elektrischen Doppelschicht (EDS) bzw. der Debye-Abschirmlänge ( $\lambda_D$ ) zur Folge, was wiederum die Abstoßungskräfte zwischen den Partikeln proportional reduziert (Han 2009, Singh 2007). Faibish et al. zeigten, dass dieser Effekt, für einen praxisrelevanten pH-Bereich zwischen 6 und 10, einen weitaus größeren Einfluss auf die Reduktion des Membranfluxes haben kann als eine Änderung des pH-Wertes (Faibish 1998). Die Debye-Abschirmlänge  $\lambda_D$  entspricht der Entfernung von einer Oberfläche, innerhalb der das exponentiell abfallende elektrische Potential auf den  $e$ -ten Teil (36,8%) gesunken ist. Sie kann wie folgt berechnet werden:

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r k_B T}{2e^2 \sum_i n_{v,i} z_i^2}} \quad [3-55]$$

Hierbei kennzeichnet  $e$  die elektrische Elementarladung,  $\varepsilon_0$  die elektrische Feldkonstante (Permittivität des Vakuums),  $\varepsilon_r$  die relative Permittivität des Lösemittels und  $\sum_i n_{v,i}$  die Teilchendichte (Ionenanzahl pro Volumeneinheit) in „unendlicher Entfernung“ von der Oberfläche (Israelachvili 2011b). Die Debye-Länge hängt ausschließlich von den Eigenschaften des Dispersionsmediums ab, nicht von den Oberflächencharakteristika.

Als Maß für die elektrische Feldstärke aufgrund gelöster Ionen wird die Ionenstärke  $I$  einer Lösung angegeben. Für ideale Lösungen berechnet sich diese aus den molaren Konzentrationen aller in der Lösung vorhandenen Ionenarten:

$$I = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^n c_i z_i^2 \quad [3-56]$$

Hierbei ist  $c_i$  die molare Konzentration und  $z_i$  die Ladung (Wertigkeit) der Ionenart  $i$ .

Unter Berücksichtigung von [3-55] und [3-56] ergibt sich  $\lambda_D$  (in m) für einen monovalenten Elektrolyten bei einer Temperatur von 25 °C (Israelachvili 2011b, Schoch 2008):

$$\lambda_D = \frac{9,609 \cdot 10^{-9}}{\sqrt{I_{mono}}} \quad [3-57]$$

Es ist zu berücksichtigen, dass sich die Region mit einem erhöhten Potential<sup>1</sup> über eine weitaus größere Strecke von ca.  $3\lambda_D$  erstreckt (Schoch 2008). In vollständig reinem Wasser<sup>2</sup> bei pH 7 beträgt  $\lambda_D$  960 nm (Israelachvili 2011b).

Eine durch Erhöhung der Ionenstärke verursachte Kompression der EDS ist für gewöhnlich mit einer Erhöhung der Partikelpackungsdichte und einer Verringerung der Foulingschichtporosität assoziiert, was wiederum meist zu einer Zunahme des hydraulischen Foulingschichtwiderstandes führt (Faibish 1998, Han 2009, Petsev 1993, Yiantsios 1998, Zhu 1997). Singh und Song stellten sogar einen linearen Zusammenhang zwischen dem Foulingpotential<sup>3</sup> und dem natürlichen Logarithmus der Ionenstärke einer kolloidalen Feedsuspension fest (Singh 2005, 2007). Sie zeigten auch, dass eine Verzehnfachung der Ionenstärke, von 0,001 auf 0,01 mol/l, bei gleichzeitig konstanter Kolloidkonzentration den Filtrationsverlauf im selben Maße beeinträchtigt wie eine Verdopplung der Kolloidkonzentration im Feed. Dieser Zusammenhang ist jedoch nicht zwangsläufig. So stellten Santiwong et al. bei der Mikrofiltration plättchenförmiger Schichtsilikatpartikel (Montmorillonit;  $d \approx 0,46 \mu\text{m}$ ) fest, dass der hydraulische Widerstand voluminöser (weniger dichter) Deckschichten, die sich bei geringer Ionenstärke bildeten, wesentlich höher ausfiel als der dichter gepackter Schichten. Dies wird dadurch erklärt, dass die Permeabilität der Deckschicht wesentlich stärker von der, elektrostatisch bedingten, räumlichen Anordnung der plättchenförmigen Partikel in der Deckschicht abhängt als von der Deckschichtdicke (Santiwong 2008).

Die zuvor dargestellten Ergebnisse gelten uneingeschränkt nur für Deckschichten, die aus Primärpartikeln aufgebaut sind. Kommt es dagegen in Folge einer durch „ionische Abschirmung“ verursachten Destabilisierung bereits zu Agglomerationseffekten bevor die Partikel abgelagert werden, so weist die aus größeren Agglomeraten (Flocken) aufgebaute Foulingschicht oft eine höhere Porosität und einen geringeren hydraulischen Widerstand<sup>4</sup> auf, als eine aus Primärpartikeln gebildete Schicht gleicher Masse (Belfort 1976, Cohen 1986, Yiantsios 1998). Vermutlich ist dieser Effekt auch auf die hohe Porosität der im Wasserkörper gebildeten Flocken zurückzuführen, die in der Foulingschicht zumindest teilweise erhalten bleibt (Lee 2003). Unterhalb der kritischen Koagulationskonzentration<sup>5</sup> führt ein Anstieg der Ionenstärke demnach zu einem Anstieg des hydraulischen Widerstandes, darüber zu einer Abnahme (Yuan 2010). Die kritische Koagulationskonzentration hängt dabei entsprechend Gleichung [3-55] stark von der Art des betreffenden Salzes ab. So liegt die kritische Koagulationskonzentration von divalentem

---

<sup>1</sup> Ein Potential wird hierbei solange als „erhöht“ angesehen, bis es auf unter 2% seines Maximalwertes an der Oberfläche (entspricht dem an der inneren Helmholtzschicht vorliegenden Potential) abgefallen ist.

<sup>2</sup> In reinem Wasser betragen die Aktivitäten der beiden Ionensorten  $\text{H}_3\text{O}^+$  und  $\text{OH}^-$  bei 25 °C jeweils  $1,004 \cdot 10^{-7}$  mol/l.

<sup>3</sup> Als das „Foulingpotential“ einer kolloidalen Suspension wird hier die Zunahme des hydraulischen Membranwiderstandes pro Permeatvolumeneinheit und Membranfläche bezeichnet (vgl. (Song 2004)).

<sup>4</sup> Gemäß Gleichung [3-43] verhält sich der hydraulische Widerstand umgekehrt proportional zum Quadrat des Durchmessers der am Schichtaufbau beteiligten Partikel.

<sup>5</sup> Die kritische Koagulationskonzentration entspricht derjenigen Elektrolytkonzentration, bei deren Überschreitung es in einer kolloidalen Dispersion zu einer Koagulation der Teilchen kommt.

Calcium z.B. deutlich unterhalb der von Natrium und anderen monovalenten Salzen (Song 2005).

Aus Absetzversuchen, bei denen das Sedimentvolumen bei gleichem Feststoffgehalt mit zunehmender Destabilisierung größer wurde, schlussfolgert Albert, dass einander abstoßende Partikel aneinander vorbeigleiten können, bis sie in Zwischenräumen mit geringem Durchmesser zurückgehalten werden. Dabei kommen sehr dichte Packungen zustande. Im Gegensatz dazu können sich im destabilisierten Zustand sehr lockere Packungen mit niedrigen Koordinationszahlen aufbauen, deren Stabilität den Anziehungskräften zwischen den Partikeln zuzuschreiben ist (Albert 1972). Dieser Effekt (Haftung beim ersten Kontakt destabilisierter Partikel) ist insbesondere dann von Bedeutung, wenn besonders voluminöse und irregulär geformte Agglomerate am Deckschichtaufbau beteiligt sind.

Neben den interpartikulären elektrostatischen Wechselwirkungen werden durch Änderung der Elektrolytkonzentration auch hydrophobe Wechselwirkungen beeinflusst (Faghihnejad 2012). Das Ausmaß (die Reichweite) dieser hydrophoben Wechselwirkungen beeinflusst wiederum die Gleitlänge<sup>1</sup> („slip length“) eines Wasserstroms, der durch einen hydrophoben Kanal strömt (Meyer 2006). Die Gleitlänge entspricht dem Abstand zwischen der Fest-Flüssig Grenze und dem Punkt, an dem das in den Feststoff extrapolierte Geschwindigkeitsprofil den Wert 0 erreicht (Brochard 1992). In welcher Weise sich eine Änderung der Elektrolytkonzentration auf die Gleitlänge auswirkt, wird momentan kontrovers diskutiert (Meyer 2006). Unstrittig ist jedoch, dass die Gleitlänge den Wassertransport in einem Kanal und damit dessen Permeabilität beeinflusst. Unter Anwendung numerischer Methoden zeigen Barrat und Bocquet, dass sich die Gleitlänge in nanoporösen Medien vergrößert, wenn die Benetzbarkeit der überströmten Oberflächen sinkt, bzw. die Hydrophobizität steigt (Barrat 1999). Gleichzeitig wächst mit der Gleitlänge die Permeabilität. Übereinstimmend wiesen Goldsmith und Martens mittels molekulardynamischer Simulationen nach, dass die Fließrate eines druckgetriebenen Wasserstroms in hydrophoben Poren weitaus größer, in hydrophilen Poren dagegen erheblich geringer ausfällt, als kontinuumsmechanische Ansätze wie das Hagen-Poiseuille Gesetz erwarten lassen (Goldsmith 2009). Diese theoretischen Ergebnisse wurden von Churaev et al. für den Wasserfluss in hydrophobierten Quarzkapillaren experimentell bestätigt (Churaev 1984). Gemäß der Einschätzung von Churaev et al. darf der Einfluss des Schlupfeffektes („slip“) in Kapillaren mit einem Radius von weniger als 1 µm nicht mehr vernachlässigt werden. Die durch den Oberflächenschlupf verursachte Abweichung der Fließrate beträgt in diesen Fällen mehr als 10% (Churaev 1984).

### **3.2.2.2. Widerstandsmodelle für Deckschichten mit hoher Porosität (Partikelschwärme)**

In Partikelschwärmen mit hoher Porosität (Suspensionen; Dispersionen) liegen die enthaltenen Teilchen überwiegend singulär und innerhalb der fluiden Phase frei beweglich vor. Die dreidimensionale Struktur derartiger Partikelschwärme wird daher stark von hydrodynamischen und thermischen Effekten beeinflusst. Folglich ist es kaum möglich, einheitliche charakteristische Strukturmerkmale zu definieren. Ähnliches gilt für Deckschichten mit hoher Porosität ( $\varepsilon_F > 0,55$ ), in denen die Partikel elektrostatisch stabilisiert vorliegen. Die in Kapitel 3.2.2.1 dargestellten Modelle sind daher für derartige Deckschichten

---

<sup>1</sup> Eine verschwindende Gleitlänge führt zur Haftung d.h. einer stagnierenden Schicht von Fluidmolekülen unmittelbar an der Fest-Flüssig Phasengrenze.

nur sehr begrenzt anwendbar<sup>1</sup>. Zur Beschreibung solcher Schichten werden stattdessen häufig sogenannte Zellmodelle eingesetzt. Hierbei wird die Schichtstruktur in stark vereinfachter Form betrachtet (Masliyah 2006). Anstatt die Struktur oder die Partikelanordnung als Ganzes zu berücksichtigen, werden die hydrodynamischen Kräfte, die innerhalb einer laminar durchströmten Schicht aus beweglichen Partikeln wirken, mittels der Kräfte abgeschätzt, die auf ein einzelnes repräsentatives Partikel in dieser Schicht wirken. Dazu stellt man sich das betreffende Partikel als von einer imaginären sphärischen Zelle umgeben vor. Das Verhältnis von Partikeldurchmesser ( $d_p$ ) zum Durchmesser der zugehörigen Zelle ( $d_z$ ) wird dabei so gewählt, dass der Feststoffgehalt innerhalb der Zelle dem Feststoffgehalt innerhalb der Schicht ( $\phi_F$ ), mit  $\phi_F = 1 - \varepsilon_F$ , entspricht. Dabei gilt:

$$\frac{d_p}{d_z} = \phi_F^{1/3} \quad [3-58]$$

Für ein einzelnes kugelförmiges Teilchen, das von einem unbegrenzten Fluid mit dem Flux  $j_w$  angeströmt wird, lässt sich die Reibungskraft  $F_{St}$  durch das Gesetz von Stokes ermitteln:

$$F_{St} = 3\pi d_p \eta_w j_w \quad [3-59]$$

Der Druckverlust über eine Schicht mit der Dicke  $\delta_F$  ergibt sich somit für kugelförmige Partikeln aus der Teilchendichte in der Schicht  $n_v$  zu:

$$\Delta p_F = F_{St} A_s n_v \delta_F \quad [3-60]$$

Der dimensionslose Korrekturfaktor  $A_s$  berücksichtigt den Einfluss benachbarter Partikel auf den Reibungswiderstand.

$n_v$  lässt sich anhand des mittleren Feststoffgehaltes der Schicht ermitteln:

$$n_v = \frac{6\phi_F}{\pi d_p^3} \quad [3-61]$$

Unter Berücksichtigung der Gleichungen [3-58] bis [3-61] ergibt sich:

$$\Delta p_F = 18\eta_w j_w A_s \frac{\phi_F}{d_p^2} \delta_F \quad [3-62]$$

Setzt man für die poröse Schicht weiterhin die Gültigkeit der Darcy-Gleichung voraus, ergibt sich aus der Kombination von Gleichung [3-36] und [3-62] der Zusammenhang für den hydraulischen Widerstand einer partikulären Gelschicht gemäß dem Zellmodell:

$$R_{F,w}^* = \frac{18A_s \phi_F \delta_F}{d_p^2} = \frac{18A_s (1 - \varepsilon_F) \delta_F}{d_p^2} \quad [3-63]$$

Zur Abschätzung von  $A_s$  existieren mehrere Ansätze, die sich allein darin unterscheiden, welche hydrodynamischen Bedingungen für den äußeren Rand der Zelle angenommen

---

<sup>1</sup> Gleiches gilt für Konzentrationspolarisationsschichten.

werden (Masliyah 2006). Zu den am häufigsten verwendeten Korrekturfaktoren zählen die von Happel (Happel 1958)

$$A_{s,Happel} = \frac{j_w}{j_{F,w}^{Happel}} = \frac{1 + \frac{2}{3}\phi_F^{5/3}}{1 - \frac{3}{2}\phi_F^{1/3} + \frac{3}{2}\phi_F^{5/3} - \phi_F^2} \quad [3-64]$$

und Kuwabara (Kuwabara 1959)

$$A_{s,Kuwabara} = \frac{j_w}{j_{F,w}^{Kuwabara}} = \frac{1}{1 - \frac{9}{5}\phi_F^{1/3} + \phi_F - \frac{1}{5}\phi_F^2}. \quad [3-65]$$

### 3.2.2.3. Widerstandsmodell für Gelschichten

Entsprechend den terminologischen Empfehlungen der IUPAC ist ein *GeI* ein nicht flüssiges kolloidales Netzwerk oder Polymernetzwerk, das in seinem gesamten Volumen von einem Fluid expandiert wird (IUPAC 2009). Die flüssige Komponente liegt dabei in der festen immobilisiert vor. Handelt es sich bei dem Fluid um Wasser, wird das entsprechende Gel als Hydrogel bezeichnet (IUPAC 2009). Auf Grund der viskoelastischen Eigenschaften von Gelschichten darf die räumliche Anordnung der Partikel in der Schicht nicht als fixiert betrachtet werden. Zur Beschreibung der hydraulischen Eigenschaften von Gelschichten werden daher meist die in Unterkapitel 3.2.2.2 dargestellten Zellmodelle eingesetzt. Diese gelten für gleichförmige, glatte, nicht poröse und nicht verformbare Partikel. Üblicherweise handelt es sich jedoch bei den an der Gelschichtbildung beteiligten Teilchen um poröse und deformierbare Teilchen (meist organische Makromoleküle mit entsprechender Hydrathülle). Bei dieser Art von Teilchen kann die Packungsdichte in der Foulingschicht sehr viel höher ausfallen, als dies bei nicht verformbaren Teilchen möglich ist (Bouchoux 2014, Meireles 2004). Folglich ist die Bedeutung der Deckschichtkompression für den hydraulischen Widerstand von Hydrogelschichten stark erhöht und die Porosität der Foulingschicht maßgeblich von der inneren Porosität der am Schichtaufbau beteiligten Partikel bestimmt. Unter diesen Umständen ist es äußerst komplex, wenn nicht unmöglich, die Permeabilität der betreffenden Foulingschicht mit einem einheitlichen mechanistischen Modell vollständig zu beschreiben (Bouchoux 2014).

Um diesem Problem zu begegnen, übertragen Bouchoux et al. eine für CP-Schichten entwickelte Annahme (vgl. Kapitel 3.2.3.1) auf den Fall einer laminar durchströmten Gelschicht (Bouchoux 2014). Demnach entspricht die durch Stokes'sche Reibung induzierte mechanische Spannung an jeder Stelle einer Gelschicht dem dort vorliegenden osmotischen Druck (vgl. dazu Kapitel 3.2.3.1) (Elimelech 1998, Jönsson 1996, Wijmans 1985). Die Abnahme des Fluiddruckes in einer durchströmten Gelsschicht wird daher immer durch einen Anstieg des osmotischen Druckes kompensiert. Es gilt:

$$\frac{dp}{dx} = - \frac{d\pi}{dx} \quad [3-66]$$

Geht man auch für kolloidale Gelschichten von der Gültigkeit der Darcy-Gleichung [3-33] aus, lässt sich unter Berücksichtigung von [3-66] schreiben:

$$j_{Gel,w} = - \frac{K_{Gel,w}^*}{\eta_w} \frac{\Delta\pi_{Gel}}{\ell_{Gel}}$$

bzw.

[3-67]

$$R_{Gel,w}^* = - \frac{\ell_{Gel}}{K_{Gel,w}^*} = - \frac{\Delta\pi_{Gel}}{\eta_w j_{Gel,w}}$$

Sowohl bei  $K_{Gel,w}^*$  als auch bei  $\Delta\pi_{Gel}$  handelt es sich um Größen, deren Abhängigkeit von der Konzentration experimentell bestimmt werden kann. Weiterhin existieren theoretische Korrelationen, die auf den komplexen Wechselwirkungen zwischen den kolloidalen Partikeln innerhalb der Foulingschicht beruhen (Bacchin 2002b, Bowen 2007).

Bouchoux et al. vermuten, dass es sich bei Gleichung [3-67] um einen allgemeingültigen Zusammenhang für alle kolloidalen Dispersionen handelt, der auch für komplexe Mischungen und nicht formbeständige Teilchen gilt (Bouchoux 2014). Allerdings wird auch darauf hingewiesen, dass elektroviskose Effekte (vgl. Kapitel 3.2.3.3) nicht berücksichtigt werden. Weiterhin ist an dieser Stelle anzumerken, dass der osmotische Druck makromolekularer Lösungen meist nicht proportional mit der Konzentration zunimmt. Das van't Hoffsche Gesetz ist daher nur mit entsprechenden Erweiterungen anwendbar (Edelmann 1975).

### Einfluss der Elektrolytkonzentration

Der in Kapitel 3.2.2.1 beschriebene Einfluss interpartikulärer elektrostatischer Wechselwirkungen auf den hydraulischen Widerstand einer partikulären Foulingschicht gilt prinzipiell auch für kolloidale Gelschichten. So führen z.B. van de Ven et al. einen Anstieg des hydraulischen Widerstandes einer Alginatgelschicht auf eine, durch die Zugabe von Kaliumchlorid verursachte, Abnahme elektrostatischer Abstoßung zwischen den Alginat-Makromolekülen zurück (van de Ven 2008). Neben ihrem Einfluss auf interpartikuläre elektrostatische Wechselwirkungen können mehrwertige Kationen aber auch zur Komplexierung von NOM-Molekülen (z.B. Huminsäuren) führen, die häufig an der Entstehung von organischen Gelschichten beteiligt sind. Durch die Komplexierung werden negative Ladungen teilweise neutralisiert und somit eine Annäherung und Bindung zwischen NOM-Molekülen erleichtert. Dieser Effekt ist für Calcium-Ionen besonders stark ausgeprägt (Li 2004). Bei besonders hohen Konzentrationen können  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionen durch Brückenbildung sogar unmittelbar zu einer Bindung zwischen NOM-Molekülen führen (Tang 2007, Tiller 1993). Bezüglich des Einflusses der Komplexierung auf den hydraulischen Widerstand von Alginatgelschichten existieren Studien, die mit einem Anstieg der  $\text{Ca}^{2+}$ -Ionenkonzentration sowohl einen Anstieg (Ang 2008, de Kerchove 2007, Jin 2009, Lee 2006) als auch eine Abnahme (Listiarini 2009, van de Ven 2008) des hydraulischen Widerstandes assoziieren. Vermutlich sind die Auswirkungen der Komplexbildung auf den Foulingschichtwiderstand stark von den jeweiligen operativen Bedingungen abhängig, die für die entsprechenden Filtrationsexperimente ausgewählt wurden. So fällt auf, dass die Filtrationsversuche in den beiden zitierten Studien, die mit einer zunehmenden Komplexierung eine Abnahme des hydraulischen Widerstandes in Verbindung bringen, im Dead-End-Modus durchgeführt

wurden, während die Studien, die zu einem gegenteiligen Ergebnis kommen, auf Versuchen im Cross-Flow-Modus beruhen. Im CF-Betrieb kann die Variation der Elektrolytzusammensetzung des Feedmediums zu einer Änderung der Foulingschichtdicke und/oder der Massenbeladung der Membran führen<sup>1</sup> (vgl. z.B. (Mahlangu 2014)). Daher muss hier insbesondere unterschieden werden, ob der gemessene Fluxrückgang bzw. Druckanstieg durch eine Veränderung der Massenbeladung der Membran oder durch eine Veränderung des spezifischen Foulingschichtwiderstandes hervorgerufen wird.

### 3.2.3. Weitere Widerstände

Neben dem im vorangegangenen Kapitel (3.2.2) beschriebenen hydraulischen Widerstand von Membran und Foulingschicht existieren noch weitere Widerstände, die den gemessenen Gesamtdruckverlust  $\Delta p_{tot,app}$  in einem von Fouling betroffenen Membransystem beeinflussen können. Diese sollen im Folgenden kurz dargestellt werden.

#### 3.2.3.1. Widerstand der Konzentrationspolarisationsschicht

Strömt ein Fluid durch eine Konzentrationspolarisationsschicht (CP-Schicht), wird durch Reibung an den die Schicht bildenden molekularen Teilchen Energie dissipiert. Die auf diese Weise eingebüßte Energie wird, auf Grund des in der CP-Schicht vorliegenden Konzentrationsgradienten, durch eine Abnahme des chemischen Potentials des Fluids ausgeglichen (Wijmans 1985). Anders ausgedrückt, der mechanische Fluiddruck nimmt in der CP-Schicht im selben Maße ab, wie der osmotische Druck zunimmt<sup>2</sup>. Die Durchströmung der CP-Schicht verursacht demnach keinen messbaren Druckverlust (Wijmans 1985). Da für den Membrantransport ausschließlich der mechanische Druck als Triebkraft dient (vgl. Gl. [3-17]), führt der in Richtung der Membranoberfläche ansteigende Anteil des osmotischen Druckes am Gesamtdruck zu einer scheinbaren Erhöhung des hydraulischen Widerstandes der Membran. Dieser Anstieg wird als Widerstand der CP-Schicht bezeichnet. In Analogie zur Darcy-Gleichung lässt er sich durch den folgenden Zusammenhang beschreiben (Elimelech 1998):

$$R_{CP}^* = - \frac{\Delta \pi_{CP}}{\eta_w \cdot \dot{j}_{CP}} \quad [3-68]$$

Wegen der anfangs beschriebenen Äquivalenz der osmotischen und mechanischen Druckdifferenzen in der CP-Schicht gilt:  $-\Delta \pi_{CP} = \Delta p_{CP}$ . Gleichung [3-68] darf daher umformuliert werden zu (Elimelech 1998, Jönsson 1996):

$$R_{CP}^* = \frac{\Delta p_{CP}}{\eta_w \cdot \dot{j}_{CP}} \approx \frac{\Delta p_{CP}}{\eta_w \cdot \dot{j}_M} \quad [3-69]$$

---

<sup>1</sup> Im Dead-End-Betrieb ist die (zeitabhängige) Massenbeladung der Membran durch die Foulantkonzentration des Feedmediums und die Filtrationsrate vorgegeben und daher meist bekannt.

<sup>2</sup> Hierbei wird vorausgesetzt, dass in der CP-Schicht ausschließlich Gradienten des mechanischen Druckes und der Konzentration vorliegen.



### 3.2.3.2. Hydraulischer Widerstand des Querstromkanals

Im Cross-Flow-Betrieb führt die Bildung einer Foulingschicht im Querstromkanal zu einer Verringerung des offenen Kanalquerschnitts. Dadurch steigt die Überströmgeschwindigkeit und somit der Druckverlust  $\Delta p_{CF}$  zwischen Feedzulauf und Konzentratablauf des Kanals. Weiterhin vergrößert sich durch Foulingablagerungen die innere Oberfläche des Querstromkanals. Dies kann eine Erhöhung des Reibungswiderstandes zur Folge haben, welche den Druckverlust über die Länge des CF-Kanals zusätzlich verstärkt. Insbesondere bei Biofouling kann es aufgrund der filamentösen, viskoelastischen Struktur der Foulingablagerungen zu einer überproportionalen Erhöhung des Reibungswiderstandes kommen (Panglisch 1996, Vrouwenvelder 2009).

Geht man von einem linearen Druckabfall im Querstromkanal aus, entspricht  $\Delta p_{CF}$  dem arithmetischen Mittel der an Feedzulauf und Konzentratablauf anliegenden Drücke. Entsprechend lässt sich schreiben:

$$R_{CF}^* = \frac{\Delta p_{CF}}{\eta_w \cdot j_{CF}} = \frac{p_{Feed} - p_{Konz}}{2} \frac{1}{\eta_w \cdot j_{CF}} \quad [3-70]$$

$j_{CF}$  entspricht hierbei der Volumenstromdichte im CF-Kanal. Diese wird hier über die gesamte Länge des Querstromkanals als konstant betrachtet. Bei sehr langen Kanälen und/oder hohem Membranflux  $j_M$  muss der Einfluss des kontinuierlichen Permeatabzugs auf  $j_{CF}$  entsprechend berücksichtigt werden.

Gleichung [3-70] gilt nur unter der Voraussetzung, dass sowohl die hydrodynamischen Eigenschaften als auch die Massenverteilung der Foulingablagerungen im gesamten Querstromkanal gleichmäßig sind. Unter den üblichen praktischen Filtrationsbedingungen ist eine derartig ideale Verteilung jedoch eher unwahrscheinlich (vgl. Kapitel 3.2.1).

### 3.2.3.3. Elektroosmotischer Widerstand

Bei der Durchströmung einer nicht elektrisch leitfähigen Kapillare mit einer wenig elektrisch leitfähigen Elektrolytlösung kann es in Folge der Abscherung der elektrischen Doppelschicht zur Ausbildung eines elektrischen Strömungspotentiales  $U_{st}$  über die Kanallänge kommen. Diese elektrokinetische Potentialdifferenz führt unmittelbar an den Kapillarwandungen zu einem der Hauptströmungsrichtung entgegengesetzten Elektrolytstrom  $j_{EO}$ . Dieser gegenläufige elektroosmotische Fluss wird im Gleichgewichtszustand durch einen entsprechenden Gegendruck  $p_{EO}$  ausgeglichen, der in nanoskaligen Porensystemen zu einer messbaren Reduktion der Permeabilität bzw. zu einem elektroosmotischen Widerstand  $R_{EO}^*$  führen kann (Michaels 1955). Legt man die Gültigkeit der Darcy-Gleichung zugrunde, gilt:

$$R_{EO}^* = \frac{\Delta p_{EO}}{\eta_w \cdot j_M} \quad [3-71]$$

Der Gegendruck, der über die Dicke einer Foulingschicht aufgewandt werden muss, damit  $j_{EO}$  gerade gleich Null ist, ist eine Funktion von  $U_{st}$ . Unter Annahme der Gültigkeit des

Hagen-Poiseuille-Gesetzes [3-85] und der Smoluchowski Näherung<sup>1</sup> ergibt sich (Delgado 2005, Hunter 1981a, Michaels 1955):

$$\Delta p_{EO} = \left| \frac{32 \varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta}{d_c^2} \right| U_{st} \quad [3-72]$$

Gleichung [3-72] gilt unter der Bedingung, dass die Oberflächenleitfähigkeit im Verhältnis zur Leitfähigkeit der Elektrolytlösung vernachlässigbar gering ist<sup>2</sup>. Ersetzt man den Durchmesser der Einzelpore durch den hydraulischen Durchmesser einer porösen Schicht, lässt sich Gleichung [3-72] auch auf Foulingschichten anwenden:

$$\Delta p_{EO} = 72 \varepsilon_r \varepsilon_0 \zeta U_{st} \frac{(1 - \varepsilon^2)}{\varepsilon^2 d_{sv}^2} \quad [3-73]$$

Abdullaha-Al-Mamun et al. zeigten, dass die Bedeutung des elektroosmotischen Widerstandes von der Foulingschichtdicke und dem Zeta-Potential der am Schichtaufbau beteiligten Kolloide abhängt (Abdullaha-Al-Mamun 2012). Da das Zeta-Potential stark pH-abhängig ist, ändert sich auch  $R_{EO}^*$  mit dem pH-Wert der Elektrolytlösung. Mit abnehmendem pH-Wert wird  $R_{EO}^*$  für gewöhnlich kleiner, mit zunehmendem entsprechend größer. Ebenso ist  $R_{EO}^*$  abhängig von der Umgebungstemperatur und der Elektrolytkonzentration. Steigt die Elektrolytkonzentration, sinkt  $R_{EO}^*$  und umgekehrt. Auf Grund der üblicherweise sehr hohen Elektrolytkonzentration an der feedseitigen Oberfläche von Entsalzungsmembranen ist es daher naheliegend, dass der elektroosmotische Widerstand hier nicht maßgeblich zum Gesamtwiderstand der Foulingschicht beiträgt. Auch bei der Filtration nahezu salzfreier Fluide konnte nur ein verhältnismäßig geringer Beitrag des elektroosmotischen Widerstandes festgestellt werden. So stellten z.B. Michaels und Lin bei der Filtration von destilliertem Wasser durch eine 12 mm dicke, kompakte Filterschicht aus Kaolinitpartikeln einen maximalen Permeabilitätsverlust durch  $R_{EO}^*$  von lediglich 5 % fest (Michaels 1955).

### 3.2.4. Kopplungsmechanismen

Es wurde bereits darauf hingewiesen, dass die bisher beschriebenen Widerstände unter den üblichen praktischen Bedingungen nur in den seltensten Fällen singulär auftreten. Will man den Beitrag einzelner Widerstände zum Gesamtwiderstand einer Foulingschicht individuell bestimmen, muss daher berücksichtigt werden, dass die jeweiligen Widerstände in Wechselbeziehung stehen können. Die entsprechend wirksamen Kopplungsmechanismen sollen im Folgenden beschrieben werden.

#### 3.2.4.1. Verringerung der aktiven Membranfläche

Die Bildung einer Deckschicht aus impermeablen Foulantpartikeln kann, an den Kontaktstellen zwischen Partikel und Membranoberfläche, zu einer lokalen

---

<sup>1</sup> Die Struktur der EDL wird durch das anliegende Spannungsfeld nicht beeinflusst.

<sup>2</sup> Ab einer Salzkonzentration von  $> 0,1$  mol/l kann davon ausgegangen werden, dass die Oberflächenleitfähigkeit im Verhältnis zur Leitfähigkeit der Elektrolytlösung vernachlässigbar klein ist (Hunter 1981b).

Impermeabilisierung (Inaktivierung) der Membranfläche führen. Die damit verbundene Verringerung der aktiven Membranfläche  $A_M$  führt, bei konstantem Membranflux, zwangsläufig zu einer Erhöhung der gemessenen Gesamtdruckdifferenz  $\Delta p_{tot,app}$  um  $\Delta p_{MF,eff}$ :

$$\Delta p_{MF,eff} = R_{M,w}^* \eta_w \left( \frac{\dot{Q}_M}{A_M - A_{MF}} - \frac{\dot{Q}_M}{A_M} \right) = R_{M,w}^* \eta_w (j_{MF} - j_M) \quad [3-74]$$

Hierbei ist  $A_{MF}$  die durch Foulantpartikel inaktivierte Membranfläche.

Dieser Effekt kann insbesondere bei sehr dünnen Foulingschichten bedeutend sein. Meireles et al. zeigten bei Foulingversuchen mit Mikrofiltrationsmembranen, dass der Anteil, der durch die Anlagerung von deformierbaren Foulantpartikeln (Hefezellen) inaktivierten Membranfläche, durchaus beträchtliche Werte annehmen kann (hier ca. 13%) (Meireles 2004). Der beschriebene Effekt erwies sich dabei als weitgehend unabhängig vom anliegenden Transmembrandruck. Sind dagegen ausschließlich runde und nicht deformierbare Partikel am Deckschichtaufbau beteiligt, ist es, auf Grund der geringen Auflagefläche, weniger wahrscheinlich, dass die dadurch inaktivierte Membranfläche einen relevanten Druckabfall verursacht. Dabei muss jedoch auch berücksichtigt werden, dass die Membran selbst eine gewisse Deformierbarkeit aufweist, welche die Auflagefläche ggf. auch für starre Partikel vergrößert.

### 3.2.4.2. Cake-Enhanced Concentration Polarization

Es ist bekannt, dass die Diffusionsrate eines Elektrolyten innerhalb einer porösen Schicht von der Diffusionsrate in freier Lösung abweicht (Shen 2007). Dadurch wird, auch wenn die meisten Foulingschichten selbst keine nennenswerte Salzzurückhaltung aufweisen, durch das Auftreten einer Foulingschicht an der Membranoberfläche das Ausmaß an Konzentrationspolarisation (CP) beeinflusst (Hoek 2003).  $\Delta \pi_M$  ist daher direkt von den physikochemischen Eigenschaften der Foulingschicht abhängig, die die CP-Schicht überlagert.

Hoek und Elimelech zeigten, dass es bei der UO- und NF-Membranfiltration durch die Bildung kolloidaler Deckschichten zu einer Verstärkung der transmembranen osmotischen Druckdifferenz ( $\Delta \pi_M$ ) kommen kann, die den foulingbedingten Fluxrückgang unter Umständen maßgeblich mitbestimmt (Hoek 2002a, Hoek 2003, Hoek 2002b). Dieses als „cake-enhanced osmotic pressure“ oder „cake-enhanced concentration polarization“ (CEOP bzw. CECP) bezeichnete Phänomen basiert auf der Annahme, dass die Diffusion einer von der Membran zurückgehaltenen, gelösten Komponente „s“ in einer porösen, kolloidalen Deckschicht bedeutend geringer ausfällt als in freier Lösung. Durch die Anwesenheit einer kolloidalen Foulingschicht an der feedseitigen Membranoberfläche wird daher die Rückdiffusion von s von der Membranoberfläche in den homogen durchmischten Wasserkörper behindert. In Folge dessen steigt die Salzkonzentration an der feedseitigen Membranoberfläche und mit ihr  $\Delta \pi_M$ . Weiterhin sind von der Querströmung ausgehende Scherkräfte, welche die CP-Schichtdicke für gewöhnlich begrenzen, innerhalb einer kolloidalen Foulingschicht weniger wirksam. Dieser Effekt hat zusätzlich eine verstärkende Wirkung auf das Ausmaß der CP und somit auf das Ausmaß von CEOP.

Das Verhältnis des Diffusionskoeffizienten von s in einem unendlich ausgedehnten Fluid  $D_s^\infty$  zu dem effektiven Diffusionskoeffizienten derselben Komponente in einem mit dem

selben Fluid gefüllten porösen Medium  $D'_s$  ist durch den folgenden Zusammenhang<sup>1</sup> gegeben (Hoek 2002b):

$$D'_s = D_s^\infty \frac{\varepsilon}{\tau} \quad [3-75]$$

Für den Windungsfaktor  $\tau$  liefert Boudreau die folgende Beziehung (Boudreau 1996):

$$\tau = 1 - \ln(\varepsilon^2) \quad [3-76]$$

Gemäß der van 't Hoff-Beziehung [3-8] lässt sich die transmembrane osmotische Druckdifferenz  $\Delta\pi_M$  als Differenz der Salzionenkonzentrationen an der feedseitigen Membranoberfläche  $c_{s,m,a}$  und dem Permeat  $c_{s,p}$  schreiben:

$$\Delta\pi_M = RT(c_{s,m,a} - c_{s,p}) \quad [3-77]$$

Mit [3-1] und [3-29] erhält man aus [3-77]:

$$\Delta\pi_M = RTc_{s,b} \cdot \Re_M^{app} \exp\left(\frac{j_M}{k_\delta}\right) \quad [3-78]$$

Da der Diffusionskoeffizient von  $s$  gemäß [3-75] abhängig von der jeweiligen Umgebung ist, gilt für den Massentransferkoeffizienten  $k'_\delta$  einer CP-Schicht mit der Dicke  $\delta$ , in der sich eine kolloidale Foulingschicht der Dicke  $\ell_F$  befindet (Hoek 2002a):

$$\frac{1}{k'_\delta} = \frac{\ell_F}{D'_s} + \frac{\delta_{CP^+}}{D_s^\infty} \quad [3-79]$$

Hierbei ist  $\delta_{CP^+}$  die Dicke der CP-Teilschicht, die über die kolloidale Foulingschicht hinausragt. Für die Gesamtdicke der CP-Schicht  $\delta$  gilt also:

$$\delta = \ell_F + \delta_{CP^+} \quad [3-80]$$

Setzt man, unter Berücksichtigung von [3-80],  $1/k'_\delta$  für  $1/k_\delta$  in Gleichung [3-78] ein, so erhält man einen Zusammenhang für die effektive transmembrane osmotische Druckdifferenz ( $\Delta\pi'_m$ ), die dem CEOP entspricht:

$$\Delta\pi'_m = RTc_{s,b} \cdot \Re_M^{app} \exp\left(\frac{j_M \ell_F}{D'_s} + \frac{j_M}{k_\delta} - \frac{j_M \ell_F}{D_s^\infty}\right) \quad [3-81]$$

---

<sup>1</sup> Das von Hoek angegebene Modell berücksichtigt lediglich die längere Diffusionsstrecke in einer porösen Schicht, nicht jedoch sterische Hinderungseffekte deren Bedeutung mit steigendem Verhältnis  $r_s/r_c$  zunimmt. Alternative Modelle zur Porendiffusion (gültig bis  $r_s/r_c = 0,5$ ) liefern z.B. Renkin und Satterfield (Renkin 1954, Satterfield 1973).

Unter Berücksichtigung von [3-75], [3-76] und [3-47] ergibt sich aus Gleichung [3-81] schließlich der, auf dem Filmmodell basierende, Zusammenhang für CEOP kolloidaler Foulingschichten (Hoek 2002a, Hoek 2003):

$$\Delta\pi'_m = RTc_{s,b} \cdot \Re_M^{app} \exp\left(\frac{j_M}{k_\delta} + \frac{j_M \tilde{M}_M}{D_s^\infty \rho_s (1-\varepsilon)} \left(\frac{1 - \ln(\varepsilon^2)}{\varepsilon} - 1\right)\right) \quad [3-82]$$

In angepasster Form wird das dargestellte Konzept auch zur Beschreibung des CEOP-Phänomens in Gel- (Agashichev 2006) und Biofilmschichten (Chong 2008a, Herzberg 2007) eingesetzt.

Das CEOP-Modell setzt voraus, dass die Trennung von Solvent und Solute ausschließlich an der Membranoberfläche und nicht zum Teil auch in der angrenzenden Foulingschicht erfolgt. Verschiedene Studien zeigen jedoch, dass diese Annahme nur in begrenztem Umfang auf heterogen zusammengesetzte Foulingschichten mit organischen Anteilen zutrifft (Kim 2009, Lee 2005). So weisen verschiedene Untersuchungen darauf hin, dass (teilweise) organische Foulingschichten den Salztransport behindern und somit, unter bestimmten Umständen, die Salzurückhaltung der Membran sogar steigern können (Ang 2008, Herzberg 2010, Lee 2005). Eine Salzabtrennung innerhalb der Deckschicht hat somit eine Verringerung der Salzkonzentration an der Membranoberfläche zur Folge, was wiederum das Ausmaß an CP verringert. In Anlehnung an das CEOP bzw. CECF Phänomen bezeichnen Kim et al. diesen Effekt als „cake-reduced concentration polarization“ (CRCP) (Kim 2009).

Beim Betrieb einer Lösungs-Diffusions-Membran bei konstantem Transmembrandruck muss außerdem berücksichtigt werden, dass eine durch Fouling verursachte Abnahme des Membranflux zu einer Verringerung der Salzurückhaltung (vgl. Kapitel 3.1.3) und damit zu einer Abschwächung des CEOP-Effektes führen kann (Yuan 2010). Dies bedeutet, dass der CEOP-Effekt für Foulingschichten mit hohem hydraulischem Widerstand, die den Membranflux stark verringern, weniger bedeutsam ist. Generell existieren unterschiedliche Ansichten darüber, unter welchen Umständen die Auswirkungen des CEOP-Effektes auf den gemessenen Gesamtwiderstand am größten sind. Bezüglich des Einflusses der beteiligten Foulingschicht wird oftmals angenommen, dass der CEOP dann besonders groß ist, wenn dicke und poröse kolloidale Foulingschichten mit geringem hydraulischem Widerstand vorliegen (Chong 2009). Derartig voluminöse Foulingschichten treten auf Salz rückhaltenden Membranen jedoch nur verhältnismäßig selten flächendeckend auf. Sim et al. kommen dagegen zu dem Schluss, dass der CEOP-Effekt für Deckschichten mit höherem hydraulischen Widerstand stärker ausgeprägt ist (Sim 2011). In der entsprechenden Studie wird außerdem darauf hingewiesen, dass neben der Schichtdicke die Foulingschichtstruktur maßgeblichen Einfluss auf das Ausmaß von CEOP hat (Sim 2011).

Im Allgemeinen ist über die mechanistischen Zusammenhänge zwischen der Art des vorhandenen Foulings, den operativen Betriebseinstellungen und dem Ausmaß des CEOP-Effektes wenig bekannt. Ein möglicher Grund hierfür ist die mangelnde messtechnische Differenzierbarkeit zwischen den im Falle des CEOP-Phänomens gleichzeitig auftretenden Widerständen  $R_{F,w}^*$  und  $R_{CP}^*$ . Sowohl infolge der grundlegend verschiedenen Ursachen und Wirkmechanismen, als auch aufgrund weiterer unbestimmter Wechselwirkungen zwischen den beiden Widerstandsarten, ist es nur schwer möglich messtechnisch festzustellen, in welchem Umfang der CEOP-Effekt zur Erhöhung von  $R_{CP}^*$  beiträgt und welche Bedeutung dieser Beitrag für den foulingbedingten Leistungsverlust von Entsalzungsmembranen hat. Wegen der geschilderten Problematik wird bei aktuellen Untersuchungen meist auf eine

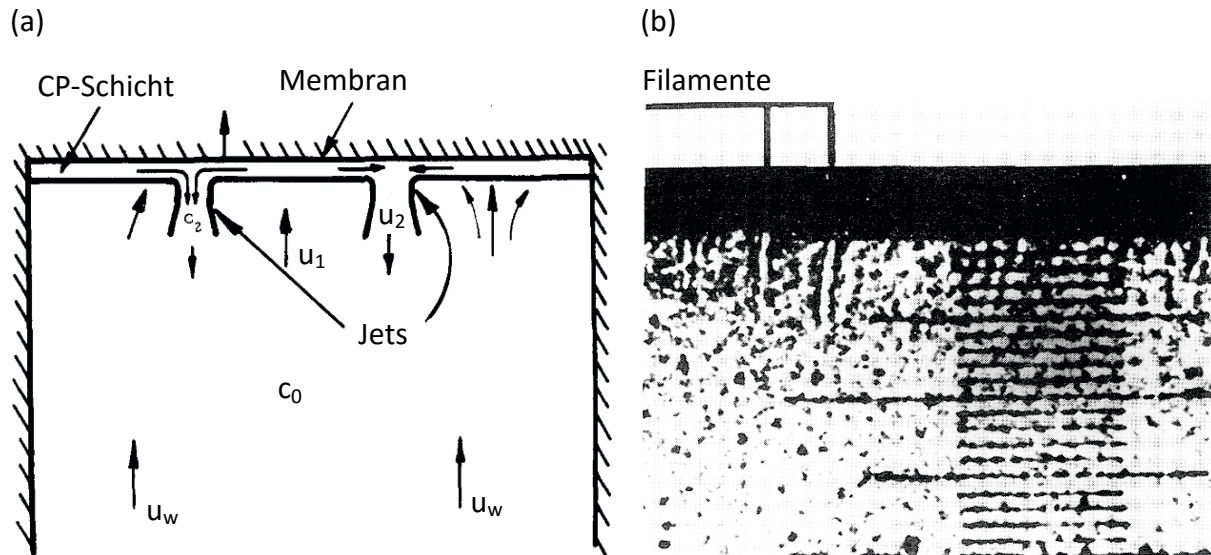
differenzierte Messung der einzelnen Widerstandsarten verzichtet. Stattdessen werden theoretische Modellvorstellungen herangezogen, um einen zuvor quantifizierten Gesamtwiderstand entsprechend zu unterteilen. Je nach angewandter Modellvorstellung kann dies jedoch zu sehr unterschiedlichen Aussagen führen (vgl. (Yuan 2010)). In den bereits zitierten Arbeiten bezeichnen Hoek und Elimelech CEOP als die primäre Ursache für den im Zusammenhang mit kolloidalem Fouling von UO- und NF-Membranen auftretenden Leistungsverlust (Hoek 2003, Hoek 2002b). Diese Auffassung wird auch von anderen Autoren vertreten (Chong 2008b, Sim 2011, Taheri 2013b). Trotzdem existieren durchaus unterschiedliche Ansichten zur Bedeutung des CEOP-Effektes. So stellen Yuan und Kilduff in ihren Studien eine deutlich geringere Bedeutung des CEOP-Effektes fest (Yuan 2007, Yuan 2010). Wang und Tarabara weisen weiter darauf hin, dass die Porosität einer Foulingschicht von der Elektrolytkonzentration abhängig ist (vgl. Kapitel 3.2.2.1) (Wang 2007). Berücksichtigt man diesen Effekt nicht, kann die Annahme einer konstanten Porosität in Gleichung [3-82] zu einer wesentlichen Überschätzung des CEOP-Effektes führen.

### **3.2.4.3. Einfluss der Konzentrationspolarisation auf den hydraulischen Widerstand**

Das Ausmaß der Konzentrationspolarisation (CP) ist davon abhängig, ob die CP-Schicht von einer kolloidalen Foulingschicht überlagert ist oder nicht. Nun stellt sich die Frage, ob das Ausmaß der CP auch umgekehrt den hydraulischen Widerstand der Foulingschicht beeinflusst. Da die Elektrolytkonzentration in der Foulingschicht maßgeblich durch CP-Effekte mitbestimmt wird und sich eine Änderung der Ionenstärke, gemäß der Ausführungen in den Kapiteln 3.2.2.1 und 3.2.2.2, direkt auf den hydraulischen Foulingschichtwiderstand auswirkt, ist grundsätzlich von einer derartigen Beeinflussung auszugehen. Deren Ausmaß ist jedoch auf Grund der wechselseitigen Beziehung zwischen CP und hydraulischem Widerstand und deren gleichartiger Wirkungen auf den Gesamtdruckverlust messtechnisch nur schwer zu quantifizieren.

Neben der offensichtlichen Beeinflussung interpartikulärer Wechselwirkungen bleibt offen, ob mit CP in Verbindung stehende Stoffströme die Foulingschichtstruktur durch kinetische Vorgänge verändern. In einer „unbegrenzten“ CP-Schicht gleichen sich im Gleichgewichtszustand thermodynamische und reibungsbedingte Kräfte, die auf die Teilchen in der Schicht wirken, aus: die Nettokraft, die auf die Teilchen wirkt, ist 0 (Wijmans 1985). Als Konsequenz daraus findet keine Teilchenbewegung innerhalb der CP-Schicht statt. Diese Annahme setzt jedoch einen vollständig homogenen Aufbau der CP-Schicht voraus, was wiederum eine absolut gleichmäßige Anströmung der Membranoberfläche sowie eine vollständig homogene Verteilung des Solute im Feedstrom erfordert. Unter Berücksichtigung der physikochemischen Bedingungen, die in den in der großtechnischen Praxis üblicherweise verwendeten Membranmodulen vorliegen, scheint diese Annahme jedoch unrealistisch zu sein. So zeigen Ramon und Hoek anhand numerischer Simulationen, dass aufgrund der herstellungsbedingt ungleichmäßigen Dicke der Beschichtung von Polyamid-Kompositmembranen die Permeation bevorzugt an dünneren Membranregionen, sogenannten „hot spots“ erfolgt (Ramon 2013). An diesen hot spots ist der Flux lokal deutlich erhöht (vgl. auch (Ethier 1989)). Kommt es z.B. als Folge des beschriebenen Mechanismus zu lokalen Ungleichgewichten in der Konzentrationsverteilung innerhalb der CP-Schicht, können dadurch diffusive Ausgleichströme in Gang gesetzt werden. Diese diffusiven Ströme haben wiederum die Ausbildung eines konvektiven Stoffstroms zur Folge (Cussler 2009a). Einen experimentellen Hinweis für das Auftreten derartiger Effekte liefert

eine Studie von Hendricks (Hendricks 1972). Diese beschreibt die Ausbildung von Jetströmungen („convection-jets“) innerhalb einer CP-Schicht aus  $\text{MgSO}_4$  an einer im DE-Modus betriebenen UO-Membran. Die Strömungsrichtung der Jets ist dabei der Hauptströmungsrichtung entgegengesetzt (vgl. Abb. 3-5). Die Ursache dieser lokalen Jets vermutet Hendricks in lokalen Ungleichgewichten in der Teilchendichte der CP-Schicht.



**Abb. 3-5: Jetströmungen in CP-Schichten – Modellvorstellung (a) und Schattenphotographie (b) (Modifiziert übernommen von (Hendricks 1972))**

Auf Grund ihres im Verhältnis zum Solventenstrom verschwindend geringen Volumens werden durch Diffusion erzeugte Konvektionsströme und deren Einfluss auf die CP-Schicht für verdünnte Lösungen gewöhnlich vernachlässigt. Auch für konzentrierte Lösungen kann der Einfluss der durch Diffusion induzierten Konvektion für „unbegrenzte“ CP-Schichten für gewöhnlich durch Korrekturfaktoren mit genügender Genauigkeit berücksichtigt werden (Cussler 2009b).

Legt man zur Beschreibung des diffusiven Fluxes statt des Fickschen Gesetzes den fundamentalen Ansatz von Maxwell und Stefan zugrunde (Stefan 1871), zeigt sich jedoch, dass der durch Diffusion verursachten Konvektion in einer von einer Foulingschicht überlagerten CP-Schicht ggf. eine wesentlich größere Bedeutung zukommt, als dies in einer unbeschränkten CP-Schicht der Fall ist. Die Maxwell-Stefan-Gleichung leitet sich aus der kinetischen Theorie idealer Gase ab und basiert auf der Annahme eines Gleichgewichts zwischen molekularer Reibungskraft und thermodynamischen Triebkräften. Jede Abweichung von diesem Gleichgewicht führt zu einem diffusiven Flux (Rehfeldt 2009, Stefan 1871). Gemäß dem Stokes-Gesetz ist die molekulare Reibungskraft  $F_R$ , die auf eine beliebige Komponente  $i$  ausgeübt wird, über den Reibungskoeffizienten  $\xi_{i,w}$  mit der Geschwindigkeit  $u_i$  gekoppelt (Asano 2006):

$$F_{R,i} = 6\pi\eta_{hydr,i}u_i = \xi_{i,w}u_i \quad [3-83]$$

Gleichung [3-83] gilt für den Fall, dass sich Komponente  $i$  in einem *stagnierenden* Solventen  $w$  bewegt. Im Falle der Konzentrationspolarisation ist der Solventenstrom jedoch entgegen der Bewegungsrichtung von  $i$  bewegt. In die Berechnung der molekularen Reibungskraft, der die Komponente  $i$  durch die gerichtete Bewegung von  $w$  ausgesetzt ist, muss daher die

Relativgeschwindigkeit der beiden Ströme eingehen. Mit  $x_w$  als dem Stoffmengenanteil des Solventen ergibt sich somit aus Gleichung [3-83]:

$$F_{R,i}^{CP} = \xi_{i,w} x_w (u_i - u_w) \quad [3-84]$$

Gemäß dem Gesetz von Hagen-Poiseuille ist die mittlere Strömungsgeschwindigkeit einer viskosen Strömung  $\bar{u}_w$  in einem Kanal bzw. einer Pore mit kreisförmigem Querschnitt dem Quadrat des Kanaldurchmessers  $d_c$  proportional:

$$\bar{u}_w = \frac{\Delta p_c d_c^2}{32 \eta_w \ell_c} \quad [3-85]$$

Geht man von der realistischen Annahme aus, dass die Foulingschicht strukturell nicht homogen aufgebaut ist, sondern Porenweite und -länge innerhalb gewisser Grenzen variieren, so ist entsprechend [3-85], bei gleichzeitiger Annahme einer einheitlichen transversalen Druckdifferenz für die gesamte Decksicht, davon auszugehen, dass auch die Strömungsgeschwindigkeit innerhalb der Deckschicht von Pore zu Pore variiert. Um der Gleichgewichtsbedingung der Maxwell-Stefan-Gleichung zu genügen, muss die Komponente  $i$  in Poren mit hoher viskoser Strömungsgeschwindigkeit eine höhere molekulare Reibungskraft überwinden, als in Poren mit geringerer Strömungsgeschwindigkeit. Dies setzt wiederum einen lokal verstärkten Potentialgradienten (z.B. des chemischen oder elektrochemischen Potentials) voraus, der die Triebkraft für den diffusiven Transport von  $i$  erhöht. Je nach Ausmaß dieser lokal ausgeprägten Gradienten ist es denkbar, dass durch die verstärkte Diffusion temporäre oder kontinuierliche konvektive Ausgleichsströme innerhalb der Foulingschicht induziert werden, die je nach Stärke die Schichtstruktur und damit den hydraulischen Foulingschichtwiderstand insgesamt beeinflussen. Dieselben viskosen Reibungskräfte, die in Fließrichtung des Permeatstromes zu einer Kompression der Deckschicht führen, können demnach in umgekehrter Richtung zu deren Auflockerung beitragen. Eine derartige Beeinflussung des hydraulischen Foulingschichtwiderstandes durch die Konzentrationspolarisation wurde bisher jedoch weder experimentell nachgewiesen, noch in der Fachliteratur explizit beschrieben.

#### 3.2.4.4. Veränderung von Permeabilität und Trennverhalten der Membran

Eine Veränderung in der Chemie des mit der Membran in Verbindung stehenden Wasserkörpers kann dazu führen, dass sich die hydraulischen sowie die elektrochemischen Eigenschaften und damit das Trennverhalten der Membran ändern (Rautenbach 1977, Wang 2014b). Dies ist insbesondere bei NF-Membranen von Bedeutung, deren Trennmechanismus maßgeblich auf elektrostatischer Exklusion (Donnan-Exklusion) beruht, deren feine Poren aber das Eindringen niedrigmolekularer Substanzen (z.B. Elektrolyte) in die Membran begünstigen. Der Dissoziationsgrad der funktionellen Oberflächengruppen, der die Eigenschaften der Membran maßgeblich beeinflusst, ist vom pH-Wert abhängig (Luo 2013). Die möglichen Ursachen für den Einfluss der Wasserchemie auf die Eigenschaften von Membranen, an denen osmotische Druckgradienten auftreten, sind vielfältig und werden zum Teil kontrovers diskutiert. Eine Übersicht über die aktuellen Theorien zum Einfluss des pH-Wertes und der Elektrolytkonzentration auf Nanofiltrationsmembranen liefert z.B. das Übersichtsreferat von Luo und Wan (Luo 2013). Zu den darin beschriebenen Mechanismen zählt unter anderem die Adsorption multivalenter Ionen am Membranmaterial. Bei einem



anderen, als „pore swelling“ bezeichneten, Phänomen führt der Anstieg der Elektrolytkonzentration in der Membran zu einer (scheinbaren) Aufweitung der Membranporen. Dieser Vorgang wird mit einer Reduktion der Rückhaltung und einer Steigerung der Solventenpermeabilität in Verbindung gebracht (Luo 2013). Es existieren jedoch auch abweichende Meinungen, die ein durch die Erhöhung der Ionenstärke verursachtes Anschwellen des Membranmaterials mit einer Abnahme des Porenradius und der Permeabilität von NF-Membranen in Verbindung bringen (Wang 2014b). Auch bei „porefreien“ UO-Membranen führt eine durch vermehrte Einlagerung des Solventen in die Polymermatrix verursachte Materialschwellung zu einer Veränderung der intrinsischen Trenneigenschaften. Wesselingh assoziiert dieses Anschwellen mit einem Anstieg der Diffusivitäten innerhalb der Membran (Wesselingh 2000). Dieser Effekt wird ebenfalls maßgeblich durch die Wasserchemie beeinflusst und kann unter Umständen beträchtliche Ausmaße annehmen (Wang 2014b). So zeigten Wang et al., dass die Reinstwasserpermeabilität einer Polyamid-Membran nach der temporären Beaufschlagung mit divalenten  $\text{Ca}^{2+}$  oder  $\text{Mg}^{2+}$  Ionen um mehr als 20% abweichen kann (Wang 2014b).

Will man z.B. die hydraulischen Widerstände unterschiedlicher Foulingschichten miteinander vergleichen, so setzt dies voraus, dass die physikochemischen Eigenschaften der verwendeten Membran(en) bei allen Messungen gleich sind. Unter anderem zeigen jedoch die zuvor geschilderten Mechanismen, dass dies bei schwankenden Wasserqualitäten nicht unbedingt der Fall ist. Da durch Fouling die Wasserqualität an der Membranoberfläche, zum Beispiel durch den CEOP-Effekt oder durch in der Foulingschicht ablaufende chemische Reaktionen, direkt beeinflusst wird, ist von einer Kopplung zwischen Fouling und den Trenneigenschaften der von Fouling betroffenen Membran auszugehen. Mahlangu et al. stellten bei Versuchen mit unterschiedlichen Foulantsubstanzen eine beträchtliche Korrelation zwischen Permeabilität bzw. Salzurückhaltung und dem fortschreitenden Fouling fest. Bezogen auf die Rückhaltung der nicht von Fouling betroffenen Membran nahm hier die Salzurückhaltung um bis zu 62% ab (Mahlangu 2014). Bei der Beurteilung dieser Ergebnisse muss jedoch berücksichtigt werden, dass beim Anlagenbetrieb bei konstantem Druck fortschreitendes Fouling zu einer Abnahme des Fluxes und damit (bei Löslichkeitsmembranen) notwendiger Weise zu einer Abnahme der Salzurückhaltung führen muss (Lee 2004, Mahlangu 2014, Ng 2004). Ebenso führt bei im konstanten Flux betriebenen Löslichkeitsmembranen ein durch Fouling verursachter Anstieg der Salzkonzentration an der Membranoberfläche zu einer Reduktion der scheinbaren Rückhaltung der Membran. Beide Vorgänge müssen nicht notwendigerweise durch eine Veränderung der intrinsischen Rückhaltung der Membran bedingt sein. Trotzdem muss in Betracht gezogen werden, dass auch die physiko- und elektrochemischen Eigenschaften der Membran durch die von Fouling veränderte Wasserchemie an und in der Membran beeinflusst werden.

Ying et al. zeigten, dass durch organisches Fouling das Ausmaß der Schwellung von UO-Membranen messbar vermindert wird. Dieser Effekt führt zu einem Anstieg des hydraulischen Widerstands der Membran (Ying 2015).

Lipp et al. wiesen darauf hin, dass durch höhermolekulare Foulingsubstanzen Fehlstellen in der aktiven Membranschicht verstopft und dadurch die Rückhaltung von UO-Membranen verbessert werden kann. Demzufolge führte in der betreffenden Studie das Fouling mit Huminstoffen zu einer Erhöhung der Salzurückhaltung, während das Fouling mit größeren Eisenhydroxidpartikeln zu einer geringfügigen Abnahme der Salzurückhaltung führte (Lipp 1994). Letzteres ist wahrscheinlich ein Resultat des CEOP-Effektes.

### 3.2.4.5. Osmotischer Beitrag der Foulantpartikeln

Es wurde bereits in früheren Kapiteln darauf hingewiesen, dass durch Konzentrationspolarisation (vgl. Kapitel 3.1.4) auch die Teilchenanzahldichte höhermolekularer und kolloidaler Substanzen an der Membranoberfläche durchaus beträchtliche Ausmaße annehmen kann (Jönsson 1996). In Folge dessen muss der durch diese Stoffe verursachte osmotische Druck ggf. auch bei der Filtration mittels salzrückhaltender Membranen berücksichtigt werden (van den Berg 1988). Überschreitet die Teilchenzahl an der Membranoberfläche einen kritischen Wert, ist die CP-Schicht nicht mehr von einer Foulingschicht zu unterscheiden, man spricht von Fouling durch „Gelbildung“. Infolge der hier vorliegenden hohen Packungsdichte, ist die Bewegungsfreiheit der Partikel innerhalb der Foulingschichtstruktur stark eingeschränkt. Weiterhin führen Wechselwirkungen zwischen den Kolloiden sowie zwischen dem Dispersionsmedium und Kolloiden hier zu einer wesentlichen Verkomplizierung des Phänomens Osmose (Haller 1929). Es ist daher fraglich, ob der osmotische Druck, der von kolloidalen Partikeln erzeugt wird, welche innerhalb einer Foulingschicht lokalisiert sind, in nennenswertem Umfang zum Ausmaß von  $\Delta\pi_M$  beiträgt.

Häufig wird angenommen, dass der osmotische Druck einer kolloidalen Suspension von deren Stabilität abhängt (Jönsson 1996). Demnach tragen nur diejenigen Partikel zum osmotischen Druck bei, die über eine genügende elektrostatische Stabilität verfügen, um als singuläre Partikel vorzuliegen. Entsprechend der in den Kapiteln 3.2.2.1 und 3.2.2.2 dargestellten Zusammenhänge zwischen Ionenstärke und Suspensionsstabilität existiert weiterhin eine Beziehung zwischen der Ionenstärke und dem vorherrschenden osmotischen Druck. Ein derartiger Zusammenhang konnte z.B. für Proteinlösungen von Rinderserumalbumin (BSA) nachgewiesen werden (Wu 1999). Gemäß dieser Vorstellung kann der osmotische Druck einer perfekt stabilisierten Suspension theoretisch beachtliche Werte annehmen. Für Suspensionen von instabilen Silikat-Partikeln zeigten Jönsson und Jönsson, dass ein Maximalwert des osmotischen Druckes bei einem Feststoffgehalt von ca. 0,5 erreicht ist. Bei weiterer Steigerung des Feststoffgehalts, fällt der osmotische Druck schnell ab und erreicht bereits bei einem Feststoffgehalt von 0,6 den Wert 0 (Jönsson 1996).

Der osmotische Druck einer kolloidalen Dispersion von nicht verformbaren Kolloiden kann mittels der zellmodellbasierten Carnahan-Starling Gleichung abgeschätzt werden (Carnahan 1969, Russel 1989):

$$\frac{\pi}{n_v k_B T} = \frac{1 + \phi + \phi^2 - \phi^3}{(1 - \phi)^3} \quad [3-86]$$

Um den Einfluss abstoßender Oberflächenladungen zu berücksichtigen, ist es sinnvoll, einen effektiven Feststoffgehalt  $\phi_{eff}$  anzunehmen, der die Ausdehnung der das Partikel umgebenden elektrischen Doppelschicht berücksichtigt. Diese Ausdehnung kann bis zu einem Feststoffgehalt von  $\phi_{eff} = 0,5$  mit genügender Genauigkeit durch Gleichung [3-55] abgeschätzt werden (Bonnet-Gonnet 1994). Unabhängig vom Ausmaß der elektrostatischen Abstoßungskräfte werden ab einem Partikeldurchmesser von mehr als 100 nm keine relevanten osmotischen Drücke mehr erzeugt (Bonnet-Gonnet 1994).

## 4. Material und Methoden

Im folgenden Kapitel wird ein experimentelles Konzept vorgestellt, welches es ermöglicht, Foulingschichten mit beliebiger Masse, Zusammensetzung und Struktur unter weitestgehend definierten hydrodynamischen Bedingungen zu erzeugen. Durch Messung des Druckverlustes kann der hydraulische Widerstand der erzeugten Deckschichten oder Deckschichtbestandteile individuell und reproduzierbar quantifiziert werden.

### 4.1. Konzept zur Bestimmung des hydraulischen Widerstandes von Foulingschichten

Die Bestimmung des hydraulischen Widerstandes ist, durch Messung der Fluxabnahme oder des Anstiegs des Transmembrandruckes, technisch verhältnismäßig einfach möglich. Eine weitergehende Analyse und Beurteilung der generierten Daten ist jedoch nur dann sinnvoll, wenn dem ermittelten Widerstand ein spezifischer Foulingschichttyp zugeordnet werden kann. Eine maßgebliche Aufgabe der vorliegenden Arbeit bestand also darin ein Messkonzept zu entwickeln, bei dem die physikochemischen Eigenschaften der zu untersuchenden Foulingschichten bei jeder Messung genau definiert bzw. bekannt sind. Im folgenden Kapitel 4.1.1 werden die dazu angestellten Überlegungen dargestellt.

Bei der Bestimmung von Foulingschichtwiderständen durch die Messung eines „Summenparameters“ wie dem Transmembrandruck besteht weiterhin die Gefahr, dass dem ermittelten Messwert für den Widerstand die falsche Ursache zugeordnet wird. In Kapitel 4.1.2 wird daher ein Differenzierungsansatz erläutert, der auch die in Kapitel 3.2.4 beschriebenen Kopplungsmechanismen berücksichtigt.

#### 4.1.1. Festlegung der Filtrationsbedingungen

Salzrückhaltende (UO-)Membranen werden im industriellen Maßstab für gewöhnlich im Querstromverfahren (CF) betrieben (vgl. Kapitel 3.1.1). Auf Grund der Vielfalt und Komplexität der Einflüsse, die die Schichtbildung im CF-Betrieb beeinflussen, ist hier die kontrollierte Bildung von Foulingschichten mit spezifischen Eigenschaften kaum möglich (vgl. Kapitel 3.2.1). Vielmehr entwickeln sich Foulingschichten mit hochgradig systemspezifischen Eigenschaften, die erst nach erfolgter Schichtbildung durch aufwendige Messungen mit hinreichender Genauigkeit charakterisiert werden können. Die zur Bestimmung dieser Eigenschaften notwendigen analytischen Methoden (vgl. (Chen 2004, Güell 2009)) sind jedoch meist komplex und momentan weitgehend auf den akademischen Einsatz in entsprechend spezialisierten Forschungseinrichtungen beschränkt. Da weiterhin keine standardisierten Messverfahren existieren, sind derartige Methoden zum derzeitigen Stand der Technik nur bedingt geeignet, um vergleichbare und einfach reproduzierbare Messergebnisse zu erzielen. Zudem sind die generierten Ergebnisse wegen des störanfälligen CF-Schichtbildungsprozesses nur schwer reproduzierbar. Bei der Entwicklung des in der vorliegenden Arbeit eingesetzten Messkonzeptes wurde daher der Ansatz verfolgt, die Umstände, die zur Bildung einer Deckschicht führen, anlagentechnisch so festzulegen, dass weitestgehend sichergestellt ist, dass die erzeugten Deckschichten nur die angestrebten, charakteristischen Eigenschaften aufweisen. Dazu ist es notwendig, die Einflussgrößen auf eine überschaubare und kontrollierbare Anzahl zu begrenzen. Da für den vorliegenden Anwendungsfall eine praxisnahe Prozessgestaltung nicht erforderlich ist, bietet der DE-

Betrieb maßgebliche Vorteile. So können, unter der Voraussetzung einer gleichbleibenden Feedzusammensetzung und einer einheitlichen Anströmung der Membran (vgl. Kapitel 4.2.1), die Filtrationsbedingungen an jeder Stelle der Membranoberfläche als weitestgehend identisch angesehen werden. Weiterhin kann die Deckschichtzusammensetzung und die Massenbeladung der Membran zu jedem Zeitpunkt genau ermittelt werden, indem man Masse, Art und Dosierfolge der dem Feedstrom bis dato zugesetzten Foulantsubstanzen berücksichtigt<sup>1</sup>. Die vollständige Ablagerung der zugegebenen Foulantsubstanzen an der Membranoberfläche kann dabei durch kurze, strömungsoptimierte Transportwege gewährleistet werden.

Auf Grund der verhältnismäßig geringen Foulantmenge, die pro Versuchsdurchlauf notwendig ist, ist der Einsatz hochwertiger Partikelstandards sehr kosteneffizient möglich. Da im DE-Betrieb die Foulantpartikel sich (im Mittel) nicht entgegen der Feedströmung bewegen können, ist die Position von einmal an der Membran angelagerten Partikeln weitgehend unabhängig von Änderungen im anliegenden Membranflux. Im CF-Betrieb ist es dagegen, selbst unter Einsatz einer sehr präzisen Regelung des Permeat- und Querstromes, kaum möglich auszuschließen, dass eine Variation des Membranfluxes nicht zu einer Veränderungen der lokal wirksamen hydrodynamischen Bedingungen im Modul führt, in deren Folge es zu einer Umverteilung oder zur Ablösung von vorhandenen Foulingablagerungen kommt. Ebenso ist die Partikelbeladung der Membran im CF-Betrieb, anders als im DE-Betrieb, eine komplexe Funktion der elektrochemischen Membraneigenschaften und des Ionenhintergrundes des Feeds (Wang 2007).

Entsprechend Gleichung [3-30] ist die intrinsische Salzurückhaltung einer Membran eine Funktion des Membranfluxes. Verändert sich der Membranflux während einer Messung, muss der entsprechend variable Salzgehalt an der Membranoberfläche bei der Bestimmung des hydraulischen Foulingschichtwiderstandes berücksichtigt werden. Beim Anlagenbetrieb bei konstantem Membranflux ist dagegen, unter Vernachlässigung etwaig wirksamer Kopplungsmechanismen, unabhängig von der Foulingsituation nicht mit einer Änderung der Salzurückhaltung der Membran zu rechnen. Dies vereinfacht die Auswertung der Messergebnisse deutlich. Neben der zuvor begründeten DE-Fahrweise soll die Versuchsanlage daher bei konstantem, aber innerhalb eines praxisrelevanten Bereiches frei wählbarem, Membranflux betrieben werden. Dies entspricht weitestgehend der gängigen industriellen Praxis beim Betrieb salzurückhaltender Membranen (Taheri 2015). Der Betrieb bei konstantem Membranflux hat außerdem den Vorteil, dass die hydrodynamischen Bedingungen, die bei der Ablagerung von Foulantpartikeln auf der Membranoberfläche eine Rolle spielen, unabhängig von der Filtrationsdauer konstant sind. Es ist deshalb davon auszugehen, dass der Betrieb unter konstantem Flux zur Bildung homogenerer Deckschichtstrukturen führt (Greil 1992, Mahdi 2013).

---

<sup>1</sup> Dies gilt bei hundertprozentiger Rückhaltung der zugesetzten Foulantsubstanzen.

#### 4.1.2. Unterscheidung verschiedener Widerstandstypen

Um das Ausmaß und die Bedeutung eines speziellen Widerstandes messtechnisch zu bestimmen, muss sichergestellt sein, dass jegliche Änderung der verwendeten Messgröße ausschließlich dem Wirken des untersuchten Widerstandes zugeordnet werden kann. Im vorliegenden Fall soll die Quantifizierung von hydraulischen Widerständen, wegen der vergleichsweise einfachen und hinreichend genauen Bestimmbarkeit, durch die Messung der Änderung des Transmembrandruckes (TMP) erfolgen. Beim TMP handelt es sich jedoch um einen Parameter, der die Wirkung verschiedener im Zusammenhang mit Fouling auftretender Widerstände gemeinsam beschreibt (Summenparameter). Um trotzdem aussagekräftige Messwerte zu erhalten, muss versuchstechnisch sichergestellt sein, dass das Auftreten aller Widerstände, außer dem betrachteten, entweder ausgeschlossen oder deren Wirkung über die gesamte Versuchsdauer hinweg konstant ist. Dazu muss zunächst ermittelt werden, welche Widerstände unter den bisher definierten Filtrationsbedingungen in relevantem Umfang auftreten.

Durch den Betrieb der Versuchsanlage im DE-Modus können Reibungsdruckverluste, die eventuell bei der Durchströmung eines von Fouling betroffenen CF-Fließkanals verstärkt auftreten (vgl. Kapitel 3.2.3.2), von Anfang an ausgeschlossen werden. Ebenso ist es sehr wahrscheinlich, dass es auf Grund der hohen Salzkonzentration an der Feedseite salzrückhaltender Membranen zu einem Kurzschluss der elektrischen Potentialdifferenzen kommt, die sich in den feinen Porenkanälen der durchströmten Foulingschicht ausbilden (vgl. Kapitel 3.2.3.3). Unter diesen Umständen ist der Anteil des elektroosmotischen Widerstandes am Gesamtwiderstand unbedeutend und wird, ebenso wie der hydraulische Widerstand des Querstromkanals, im Folgenden vernachlässigt.

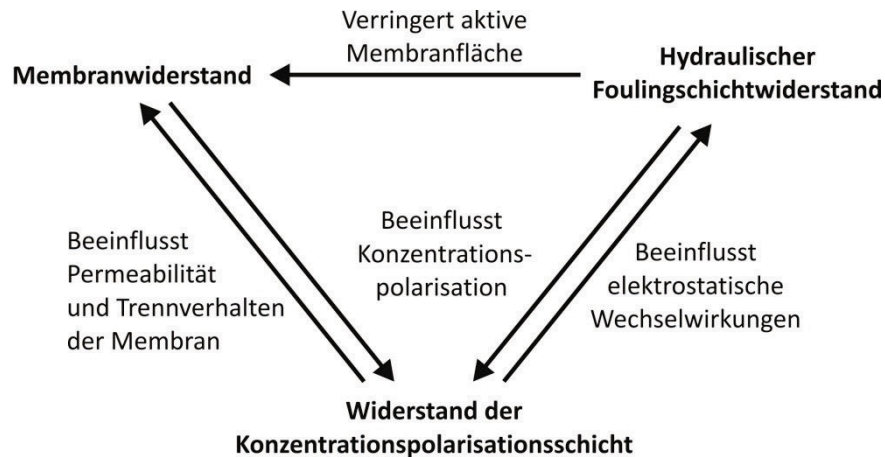
Demnach verbleiben drei maßgebliche Widerstände:

- der thermodynamische (oder osmotische) Widerstand der CP-Schicht
- der hydraulische Widerstand der Foulingschicht
- der thermodynamisch-hydraulische<sup>1</sup> Widerstand der Membran

Diese Widerstände sind derart miteinander gekoppelt, dass Auftreten und Ausmaß (Wirksamkeit) eines dieser Widerstände die Wirksamkeit der anderen, gleichzeitig auftretenden, Widerstände beeinflusst. Die Kopplungen sind schematisch in Abb. 4-1 dargestellt. Die entsprechenden Kopplungsmechanismen wurden in Kapitel 3.2.4 detailliert beschrieben.

---

<sup>1</sup> Das Ausmaß von  $R_{M,w}^*$  wird sowohl von den selektiven (diese beeinflussen  $\Delta\pi_M$ ) als auch den hydraulischen (diese beeinflussen  $\Delta p_M$ ) Eigenschaften der Membran bestimmt.



**Abb. 4-1: Schematische Darstellung gekoppelter Widerstände**

Durch weitere Optimierung der Versuchsbedingungen lässt sich die Wirksamkeit der abgebildeten Kopplungsmechanismen weiter reduzieren. Werden beispielsweise ausschließlich runde, nicht deformierbare Partikel zum Deckschichtaufbau eingesetzt, ist es auf Grund der geringen Auflagefläche weniger wahrscheinlich, dass die dadurch inaktivierte Membranfläche ein relevantes Ausmaß annimmt. Die Auswirkungen eines variierenden Salzgehaltes auf die Permeabilität und das Trennverhalten der Membran können durch die Verwendung besonders geeigneter Membranmaterialien reduziert werden.

Als maßgeblicher Störeinfluss bei der differenzierten Messung des hydraulischen Widerstandes von Foulingschichten verbleibt die Kopplung mit dem Widerstand der Konzentrationspolarisationsschicht. Dieser Einfluss lässt sich nicht vermeiden, wenn man den für das Ausmaß des hydraulischen Widerstandes bedeutsamen Einfluss elektrostatischer Wechselwirkungen nicht vernachlässigen will. Eine besondere Herausforderung liegt demnach darin, den Widerstand der CP-Schicht und das Ausmaß von dessen Beeinflussung durch Fouling möglichst genau festzustellen. Nur mit diesem Wissen ist eine rechnerische Kompensation des experimentell ermittelten Gesamtwiderstandes um den Beitrag des Widerstandes der CP-Schicht möglich.

Beim Betrieb mit konstantem Flux ist die intrinsische Salzurückhaltung der Membran weitestgehend konstant. Im Zusammenhang mit Fouling auftretende Veränderungen im Salzgehalt an und in der Membran sind daher hauptsächlich auf CEOP und ähnliche Effekte zurückzuführen. Die im nachfolgenden Unterkapitel angestellten Überlegungen zeigen, dass es unter diesen Bedingungen beim DE-Betrieb (unvollständig) Salz rückhaltender Membranen möglich ist, das CP-Ausmaß (entspricht CP-Modul gemäß [3-30]) auf einen Maximalwert zu begrenzen, der durch entsprechende Vorversuche experimentell zu ermitteln ist.

#### **4.1.3. Konzentrationspolarisation beim Dead-End-Betrieb Salz rückhaltender Membranen**

Wird eine Salz rückhaltende Membran im Querstrom (CF) -verfahren betrieben, wirkt sich dies in zweifacher Weise auf die Konzentrationspolarisation (CP) bzw. den CP-Modul aus. Zum einen reduzieren von der Querströmung induzierte Verwirbelungseffekte die Dicke der

CP-Schicht<sup>1</sup>, was den Konzentrationsgradienten und den damit verbundenen Massentransport in der CP-Schicht beeinflusst. Zum anderen limitiert der kontinuierliche Konzentratabtransport die maximale Salzmenge im Membranmodul und damit das maximale Ausmaß der CP. Bleiben diese Effekte im Dead-End-Betrieb aus, wird sich die Salzkonzentration an der Membran, und somit die Ausdehnung der CP-Schicht, solange erhöhen, bis entweder das Löslichkeitsprodukt eines der zurückgehaltenen Salze überschritten wird, oder der Salztransport durch die Membran ein derartiges Ausmaß angenommen hat, dass sich die Konzentrationen in Feed und Permeat angleichen und sich somit ein Gleichgewichtszustand (Steady-State) einstellt (vgl. Abb. 4-2). Für diesen Gleichgewichtszustand gelten die folgenden Bedingungen:

$$\frac{c_{s,p}}{c_{s,b}} = 1 \quad \text{bzw.} \quad \Re_{M,s}^{app} = 0 \quad [4-1]$$

$$\frac{\dot{N}_{M,s}}{\dot{N}_{M,w}} = \frac{c_{s,f}}{c_{w,f}} = \frac{c_{s,p}}{c_{w,p}} = \text{konstant} \quad [4-2]$$

Entsprechend Bedingung [4-2] liegt eine direkte Proportionalität zwischen Solventen- und Solutestrom durch die Membran vor. Bei konstantem Membranflux ist daher auch der Salzflux konstant. Bei Membranen des Lösungs-Diffusions-Typs ist der Salztransport im Wesentlichen konzentrationsgetrieben (vgl. Kapitel 3.1.3). Die im Gleichgewichtszustand vorliegende Salzkonzentration an der Membranoberfläche ( $c_{s,m,a}$ ) entspricht also genau der Konzentration, bei der der Konzentrationsgradient in der Membran gerade groß genug ist, um unter den gegebenen Filtrationsbedingungen einen entsprechenden Salzstrom zu generieren. Bei konstanter Feedkonzentration würde jeder weitere, z.B. durch CEOP verursachte, Anstieg von  $c_{s,m,a}$  zu der paradoxen Situation führen, dass mehr Salz durch die Membran transportiert würde als feedseitig an die Membran antransportiert wird. Daher entspricht  $c_{s,m,a}$  einer Grenzkonzentration für den jeweiligen Betriebszustand. Es gilt:

$$\left( \frac{c_{s,m,a}}{c_{s,b}} \right)_{Ggw}^{DE} = \text{maximal} \quad [4-3]$$

Entsprechend hat hier auch der CP-Modul einen Maximalwert erreicht<sup>2</sup>. Auch bei Membranen, die nur über eine vergleichsweise geringe Salzurückhaltung verfügen (z.B. NF-Membranen), kann unter diesen Bedingungen die Salzkonzentration an der Membranoberfläche beträchtliche Ausmaße annehmen.

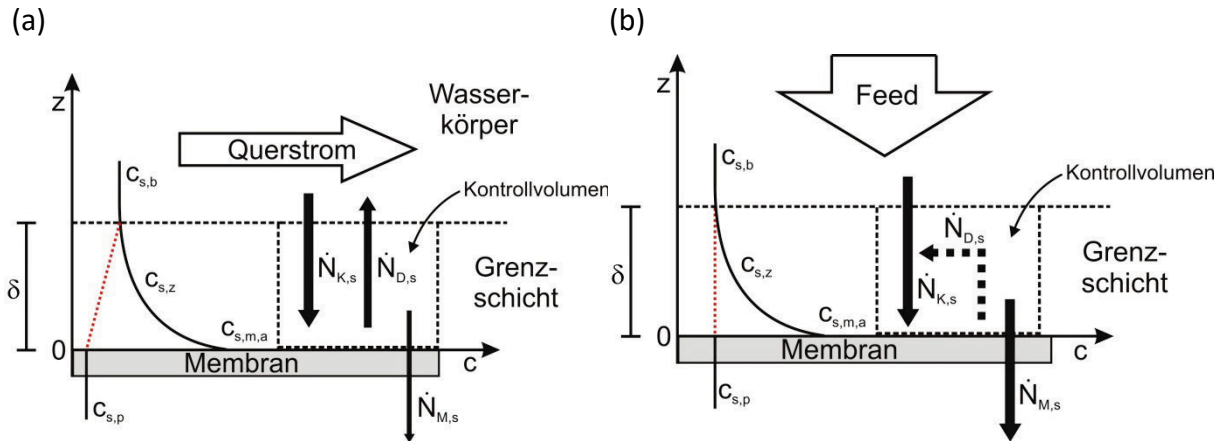
Gemäß [3-8] existiert eine Proportionalität zwischen Salzkonzentration und osmotischem Druck. Ebenso wie die Konzentrationsdifferenz des Salzes kann  $\Delta\pi_M$  daher, nach Erreichen

<sup>1</sup> Innerhalb einer Foulingschicht treten keine von der der Querströmung verursachten Verwirbelungseffekte auf, welche die Dicke einer die Deckschicht überlagernden CP-Schicht reduzieren könnten. Nur wenn die Dicke der CP-Schicht die der Foulingschicht übersteigt, beeinflussen evtl. in der Querströmung auftretende Verwirbelungseffekte die die Foulingschicht überragenden Anteile der CP-Schicht und damit die Massentransportvorgänge innerhalb der gesamten CP-Schicht.

<sup>2</sup> Im Cross-Flow-Betrieb ist der CP-Modul maximal genauso groß wie dieser Wert. Dies gilt für den Fall einer stationären und vollständig laminaren Hagen-Poiseuille-Strömung in einem Fließkanal, dessen Dimensionen die Ausdehnung der CP-Schicht nicht beschränkt.

des Gleichgewichtszustands, als konstant betrachtet werden, solange sich die Filtrationsbedingungen (Feedzusammensetzung, Temperatur, Flux) nicht ändern. Bei dem im DE-Gleichgewichtszustand ermittelten osmotischen Druck handelt es sich demnach um einen für die jeweiligen Filtrationsbedingungen charakteristischen Wert, der weiterhin als  $\Delta\pi_M^{\max}$  bezeichnet wird.

Wenn alle anderen Widerstände technisch ausgeschlossen wurden, können Änderungen des gemessenen Transmembrandruckes somit eindeutig dem hydraulischen Widerstand der Foulingschicht zugeordnet werden.



**Abb. 4-2: Konzentrationspolarisation (Gleichgewichtszustand) im CF- (a) und DE-Betrieb (b)**

Für die bisher angestellten Überlegungen spielen Kopplungen zwischen den Stoffströmen keine Rolle, sofern deren Ausmaß konstant und keine Funktion des vorliegenden Foulings ist. Will man jedoch Ergebnisse, die unter verschiedenen Filtrationsbedingungen (z.B. bei unterschiedlichem Fluss) generiert wurden, vergleichen, muss berücksichtigt werden, dass unterschiedlich ausgeprägte Kopplungseffekte dazu führen, dass das Ausmaß von CP nicht identisch ausfallen muss.

#### 4.1.3.1. Einfluss des Membranflusses

Betrachtet man beim DE-Betrieb salzrückhaltender Membranen nur stationäre Zustände (nach der zuvor genannten Definition) so muss, wegen  $\Re_{M,s}^{app} = 0$ , eine Änderung des (volumetrischen) Membranflux  $j_{M,w}$  immer eine proportionale Änderung des molaren Salzstromes zur Folge haben.

$$\dot{N}_{M,s} \sim \dot{N}_{M,w} \text{ bzw. } \dot{N}_{M,s} \sim j_{M,w} \quad [4-4]$$

Geht man davon aus, dass der Massentransport des Salzes durch die Membran gemäß dem Lösungs-Diffusions-Model erfolgt, gilt unter Vernachlässigung etwaiger Kopplungseffekte:

$$\dot{N}_{M,s} \sim \Delta c_{M,s} \sim \Delta \pi_M \quad [4-5]$$

Durch Kombination von [4-4] und [4-5] erhält man:

$$j_{M,w} \sim \Delta \pi_M \quad [4-6]$$



Über den hydraulischen Widerstand existiert demnach auch eine lineare Beziehung zwischen der scheinbaren Druckdifferenz über die Membran  $\Delta p_{M,app}$  und  $j_{M,w}$ .

Daraus folgt:

$$j_{M,w} \sim \Delta p_{M,eff} \quad [4-7]$$

Gemäß Gleichung [3-41] bedeutet dies, dass der gemessene hydraulische Permeationswiderstand, unter den beschriebenen Steady-State Bedingungen, unabhängig vom vorliegenden Membranflux konstant ist, solange sich der Salzgehalt des Feedwassers nicht ändert oder sich eine Deckschicht an der Membranoberfläche bildet<sup>1</sup>.

#### 4.1.3.2. Modell der CP-Schicht

Mittels des Filmmodells [3-29] lässt sich die Salzkonzentration  $c_{s,z}$  für einen beliebigen Punkt  $z$  über der Membran wie folgt berechnen:

$$c_{s,z} = \frac{c_{s,m,a} - c_{s,p}}{\exp\left(\frac{j_M \cdot z}{D_s^\infty}\right)} + c_{s,p} \quad [4-8]$$

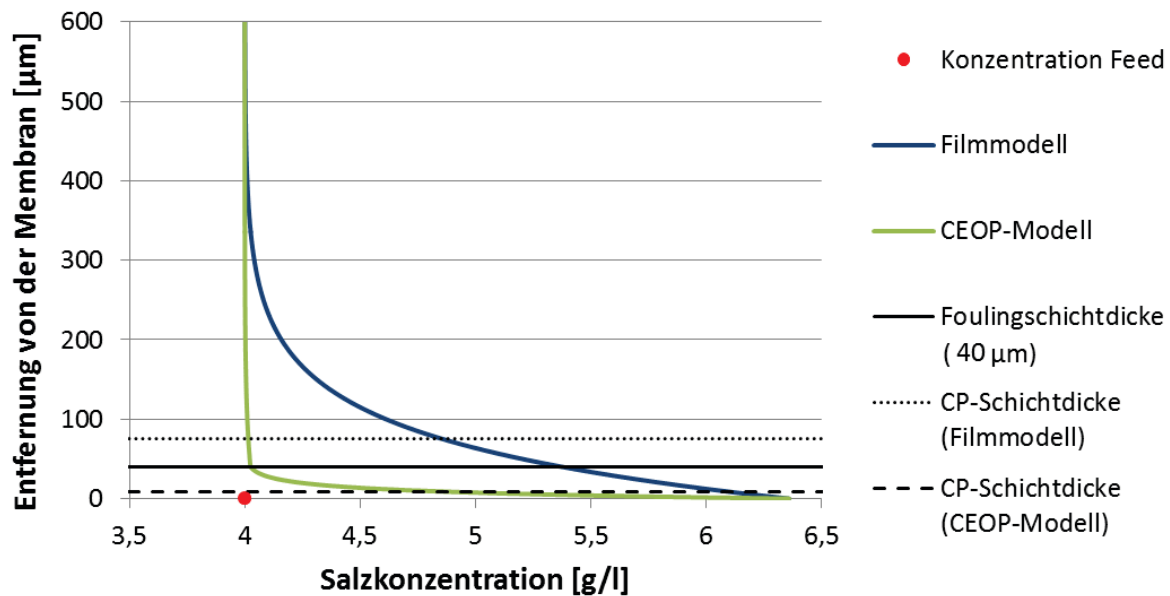
Für einen fiktiven Anwendungsfall (Dead-End Betrieb; Gleichgewichtszustand;  $c_{s,b} (=c_{s,p}) = 4 \text{ g NaCl/l}$ ;  $c_{s,m,a}^{\max} = 6,36 \text{ g NaCl/l}$  <sup>(2)</sup>; Membranflux: 50 LMH; Dicke der Foulingschicht: 40  $\mu\text{m}$ ) ergibt sich aus [4-8] die in Abb. 4-3 dargestellte Beziehung zwischen Salzkonzentration und Entfernung von der Membranoberfläche. Gemäß dem CEOP-Modell unterscheidet sich der Diffusionskoeffizient eines Salzes innerhalb der Deckschicht von dem in freier Lösung. Berücksichtigt man diesen Umstand gemäß [3-75] und [3-76], ergibt sich ein vom Filmmodell abweichendes CEOP-Konzentrationsprofil, das ebenfalls in Abb. 4-3 dargestellt ist. Die horizontalen Linien markieren, für das jeweils angegebene CP-Modell, den Punkt über der Membran, an dem die Überhöhung<sup>3</sup> der Salzkonzentration innerhalb der CP-Schicht auf den  $e$ -ten Teil (36,8%) abgefallen ist<sup>4</sup>.

<sup>1</sup> Dies gilt für Membranen, deren Salzdurchgangskoeffizient und hydraulischer Widerstand unabhängig vom vorliegenden Salzgehalt an der Membranoberfläche sind.

<sup>2</sup> Entsprechend der van't Hoff Beziehung [3-8] ergibt sich aus den angegebenen Konzentrationen für  $\Delta\pi_m$  ein Wert von 2 bar.

<sup>3</sup> Bezogen auf die Konzentration im Feed.

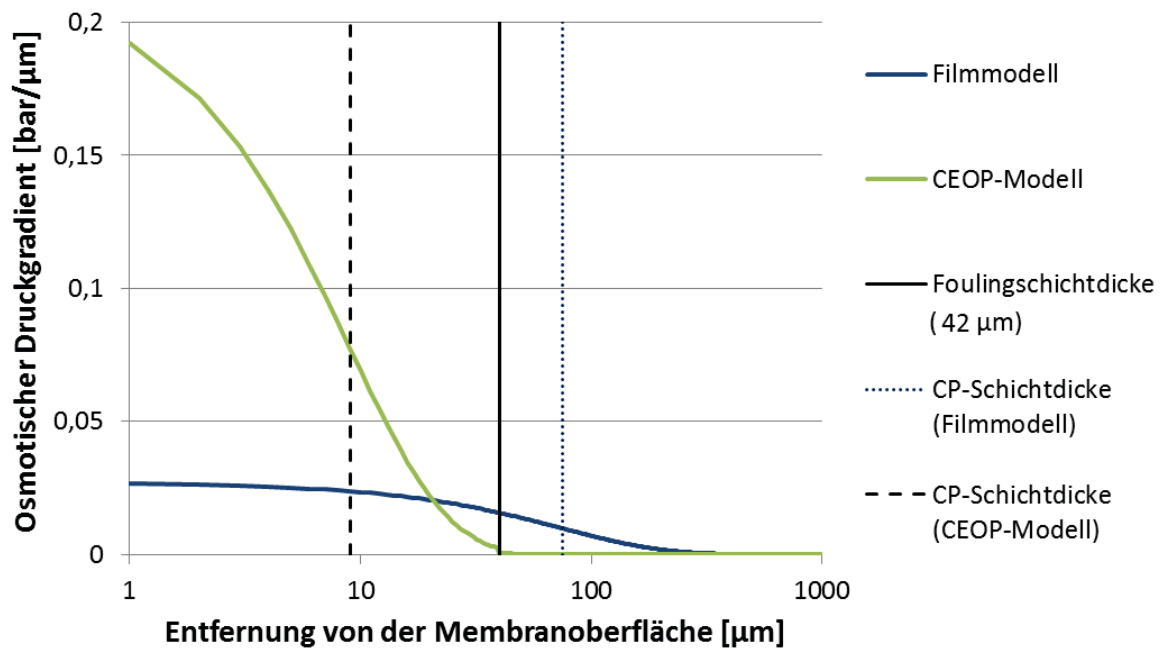
<sup>4</sup> Entspricht dem Erwartungswert für die Aufenthaltsposition der Salzionen in der CP-Schicht.



**Abb. 4-3: Konzentrationspolarisationsprofile entsprechend Filmmodell und CEOP-Modell**

Die Auftragung in Abb. 4-3 zeigt für den Fall, dass die diffusionsbeeinträchtigende Wirkung in der Deckschicht berücksichtigt wird (CEOP-Modell), eine deutliche Stauchung der CP-Schichtdicke. Ob diese Stauchung und die damit verbundene Verstärkung des Konzentrationsgradienten innerhalb der Deckschicht die Struktur und den hydraulischen Widerstand der Deckschicht beeinflusst, ist nicht bekannt.

Die Auswirkungen der Stauchung lassen sich durch die nachfolgende Überlegung weiter veranschaulichen. Da Ausgangs- und Endpunkt der beiden in Abb. 4-3 dargestellten Konzentrationsverläufe, gemäß der in vorangegangenen Unterkapiteln diskutierten Besonderheiten beim Dead-End Betrieb salzrückhaltender Membranen, identisch sind, müssen auch die Konzentrationsdifferenz sowie die osmotische Druckdifferenz über die gesamte Ausdehnung der beiden dargestellten CP-Schichten identisch sein. In Abb. 4-4 ist die Entwicklung der osmotischen Druckdifferenz für beide Modellvarianten dargestellt. Die Integrale der beiden logarithmisch aufgetragenen Kurven sind dabei identisch.



**Abb. 4-4: Entwicklung osmotischer Druckgradienten in der CP-Schicht (log. Auftragung)**

Die Abbildung zeigt deutlich, dass die osmotischen Druckgradienten, die gemäß dem CEOP-Modell notwendig sind um den experimentell festgelegten Gleichgewichtszustand aufrecht zu erhalten, innerhalb der Deckschicht ein beträchtliches Ausmaß annehmen. Es ist fraglich, ob die strukturelle Integrität der Deckschicht ausreichend hoch ist, um den starken lokalen Druck- bzw. Konzentrationsdifferenzen standzuhalten und diese somit dauerhaft zu erhalten.

## 4.2. Aufbau der Versuchsanlage

Entsprechend des in Kapitel 4.1 beschriebenen Messkonzeptes wurde die in Abb. 4-5 schematisch dargestellte Versuchsanlage entwickelt. Dabei handelt es sich um ein im DE betriebenes Filtrationssystem, das für den Einsatz von kreisförmigen Flachmembranen (47 mm Durchmesser) ausgelegt ist. Alle wasserführenden Bestandteile der Anlage sind, um Korrosion und Wechselwirkungen mit den verwendeten Foulantsubstanzen zu vermeiden, aus chemisch und biologisch inerten Werkstoffen gefertigt. Dies sind korrosionsbeständiger Edelstahl (WNr. 1.4571), Glas, Ethylen-Tetrafluorethylen (ETFE) oder Polytetrafluorethylen (PTFE).

Die Membran befindet sich in einer zylindrischen Filtrationszelle, die von einer doppelwandigen, eng anliegenden Stahlmanschette umgeben ist. Durch die Stahlmanschette wird ein kontinuierlicher Wasserstrom geleitet, dessen Temperatur über einen geregelten Thermostaten (ministat 125, Peter Huber Kältemaschinenbau GmbH, Offenburg, DE) konstant gehalten wird. Die Temperaturvorgabe erfolgt manuell, entsprechend der Messwerte eines Temperaturfühlers (Pt-100, Temperatur Messelemente Hettstedt GmbH, Maintal, DE), der die Temperatur innerhalb des Filterhalters unmittelbar an der Membranoberfläche misst. Durch eine an die Umgebungstemperatur angepasste Temperaturvorgabe ist es somit möglich, die Temperatur des Filterhalters mit einer maximalen Abweichung von  $\pm 0,1^\circ\text{C}$  konstant zu halten. Auf Grund der geringen Fließgeschwindigkeiten und der dementsprechend hohen Verweilzeiten ist davon

auszugehen, dass die Temperatur des Feedwasserstromes, bei Erreichen der Membranoberfläche, die im Filterhalter gemessene Temperatur angenommen hat.

Der im Inneren der Filtrationszelle vorherrschende Druck wird mittels eines hochgenauen Differenzdrucksensors (P-10, WIKA SE & Co. KG, Klingenberg, DE) ermittelt.

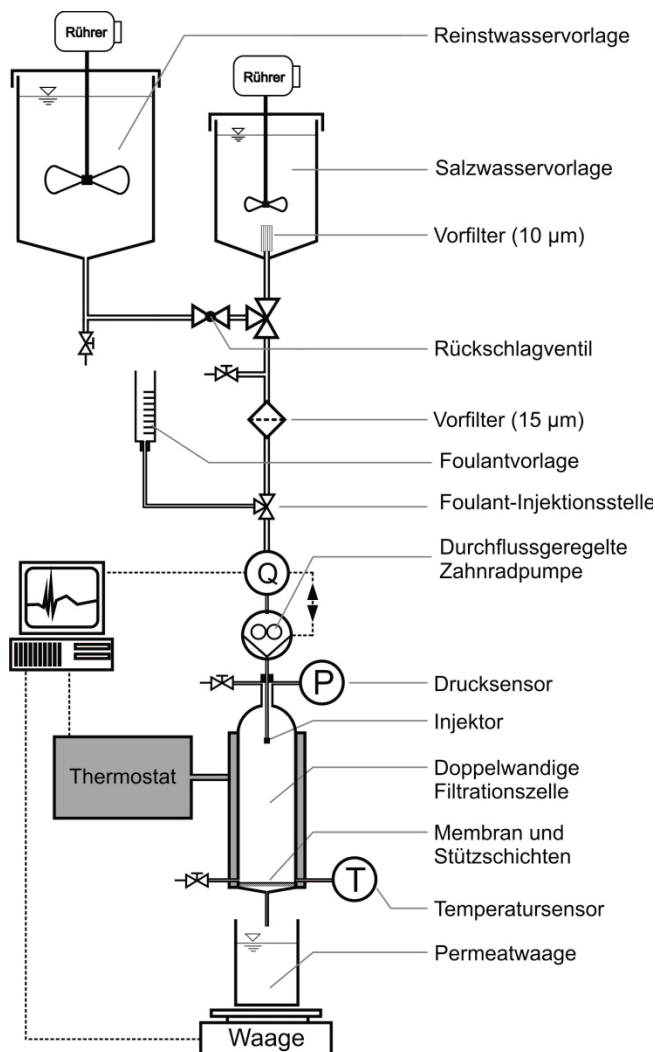
Um, auch bei fortschreitendem Fouling, einen ausreichend konstanten Membranflux zu gewährleisten, ist eine hochgenaue Durchflussregelung notwendig, die den Membranflux unabhängig vom anliegenden Transmembrandruck ( $\Delta p_{tot,app}$ ) konstant hält. Dies wird über die direkte, PID-gesteuerte Kopplung einer

Mikrozahnringpumpe (mzr-7205, HNP Mikrosysteme GmbH, Schwerin, DE) mit einem Coriolis-Massendurchflusssensor (mini Cori-Flow M13, Bronkhorst High-Tech B.V., Ruurlo, NL) gewährleistet. Die Konstanz des Fluxes wird zusätzlich durch die kontinuierliche zeitaufgelöste Messung der Permeatmasse (EW 3000-2M, KERN & SOHN GmbH, Balingen-Frommern, DE) überwacht. Die eingesetzte Pumpe erlaubt die kurzfristige Förderung partikelhaltiger Wässer bis zu einer Partikelgröße von maximal 10  $\mu\text{m}$ .

Zwei mit einem Dreiwegeventil an die Pumpenzuleitung angeschlossene Vorlagetanks ermöglichen den schnellen Wechsel der Feedwasserquelle im laufenden Filtrationsbetrieb (bei laufender Pumpe).

Der vertikale Aufbau der Anlage gewährleistet einen hydrostatischen Vordruck, der ausreichend hoch ist um Kavitationseffekte an der Saugseite der Pumpe ausschließen zu können.

Die Dosierung der Foulantpartikel erfolgt diskontinuierlich über ein drittes, unmittelbar vor der Pumpe angeordnetes Vorlagebehältnis mit einem Volumen von 50 ml (Foulantvorlage). Auf diese Weise ist es



**Abb. 4-5: Schematische Darstellung der Versuchsanlage**

möglich, Foulantmengen in beliebiger Konzentration, unter Umgehung der im Systemschema gekennzeichneten Partikelfilter, direkt in den Zulauf der Filtrationszelle einzubringen. Dadurch wird die Wahrscheinlichkeit minimiert, dass sich die Eigenschaften der Foulantpartikel auf dem Weg von der Injektionsstelle zur Membranoberfläche, z.B. auf Grund zeitabhängiger Agglomerationseffekte, verändern, oder es im Zulaufsystem zu einer ungewollten Abscheidung der Foulantpartikel kommt.

Die Anlagensteuerung und Messdatenerfassung erfolgt unter Verwendung des grafischen Programmiersystems LabVIEW (National Instruments Corporation, US) und einem entsprechend kompatiblen Datenerfassungsmodul (NI USB-6009, National Instruments Corporation, US). Die Erfassung sämtlicher Messdaten erfolgt im Sekundentakt.

#### 4.2.1. Design der Membran-Filtrationszelle

Sowohl die während der Deckschichtbildung an der Feedseite der Membran vorherrschenden hydrodynamischen Bedingungen als auch die Foulantverteilung im Feedstrom beeinflussen den Aufbau und die Verteilung von Foulantpartikeln auf der Membranoberfläche maßgeblich (vgl. Kapitel 3.2.1). Unter der Vorgabe bei unterschiedlich eingestelltem Membranflux möglichst homogene Foulingsschichten bilden zu können, wurde unter Berücksichtigung der zuvor genannten Punkte eine Filterzelle entwickelt, deren Design und Funktionsweise nachfolgend beschrieben wird. Für die Auslegung der Filterzelle wurden die in Tab. 4-1 zusammengefassten Daten zugrunde gelegt.

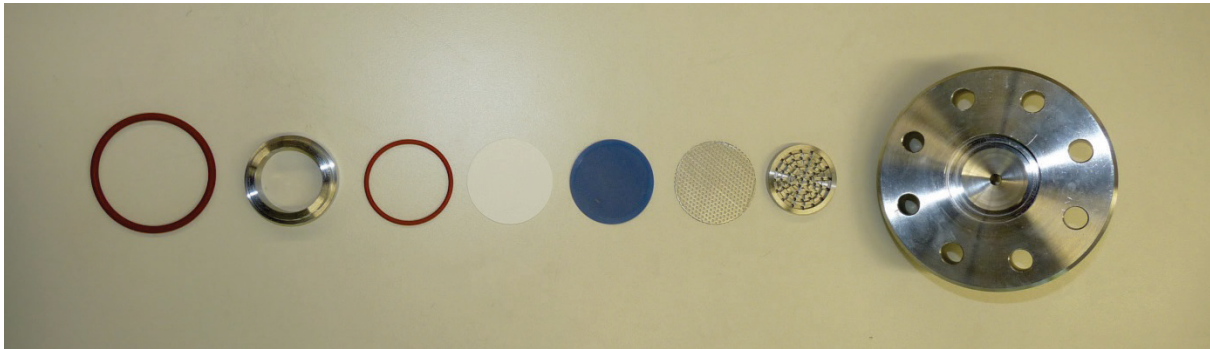
**Tab. 4-1: Auslegungsdaten für die Filtrationszelle**

	Minimaler Wert	Maximaler Wert
Temperatur	25°C (298,15 °K)	
Membranflux <sup>1</sup>	30 lm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> (8,3x10 <sup>-6</sup> m/s)	80 lm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> (2,2x10 <sup>-5</sup> m/s)
Partikelgröße	1 nm	1 µm
Partikeldichte	1050 kg/m <sup>3</sup> (entspricht der Dichte von Polystyrol)	
Partikelkonzentration im Feed	< 0,2 % vol.	

Die Filtrationszelle besteht aus einem axial durchströmten zylindrischen (Filter-)Rohr mit einem Innendurchmesser von 34 mm und einer Länge von 150 mm. Um Reibungseffekte und Partikelablagerungen beim Durchströmen zu minimieren, wurden die Innenwandungen der Filtrationszelle durch mechanisches Polieren geglättet. An der Ablaufseite des Rohres ist ein Filterhalter angeflanscht, der die Membran aufnimmt. Um die Membran im Filterhalter mechanisch zu stützen, aber gleichzeitig eine größtmögliche Homogenität bei der Membrandurchströmung zu gewährleisten, wird die Membran von einer hochporösen teflonbeschichteten Siebplatte (47 mm) und einem perforierten Stützblech aus Edelstahl (beides Merck Millipore, DE) gehalten. Beides liegt wiederum auf einem Permeatkollektor aus Edelstahl auf, der das Permeat in den konisch zulaufenden Permeatablauf leitet.

Abb. 4-6 zeigt die Bestandteile des Filterhalters inklusive einer typischer Weise eingesetzten Membran. Die Abdichtung der Membran nach außen erfolgt über zwei O-Ringdichtungen aus Silikon (Merck Millipore, DE) sowie einen Pressring aus Edelstahl (in Abb. 4-6 zwischen den beiden O-Ringen abgebildet). Um insbesondere bei der Verwendung von Porenmembranen eine axiale Leckage vollständig ausschließen zu können, kann zwischen Pressring und Membranoberfläche eine zusätzliche Flachdichtung aus Teflon eingesetzt werden (nicht abgebildet). Die aktive Membranfläche beträgt, je nach eingesetztem Pressring, entweder 9,08 cm<sup>2</sup> (34 mm Durchmesser) oder 11,95 cm<sup>2</sup> (39 mm Durchmesser).

<sup>1</sup> Entspricht dem typischen Fluxbereich bei der kommerzielle NF und BW-UO (Dow Chemical Company).



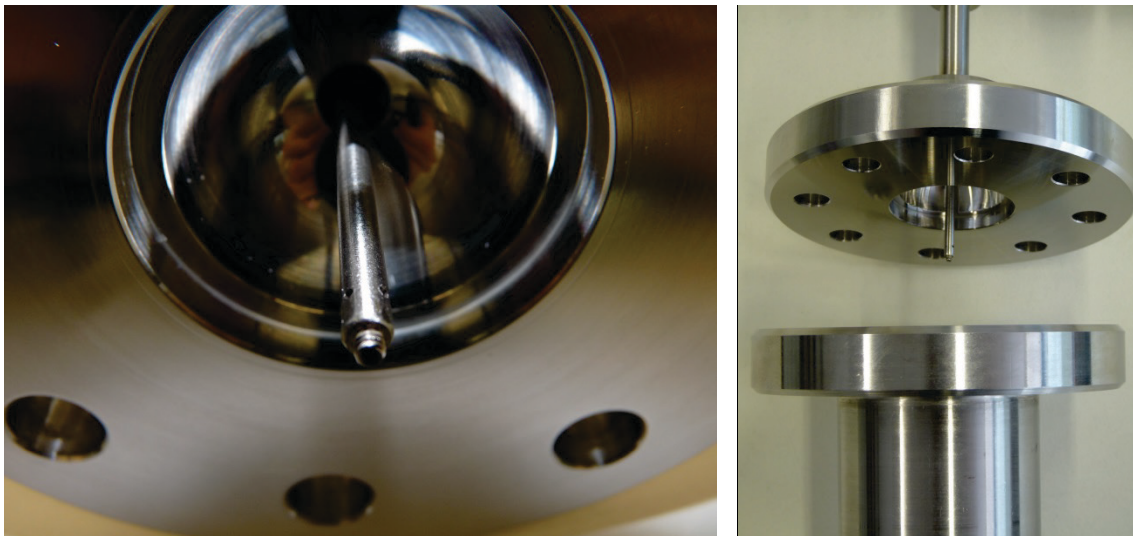
**Abb. 4-6: Bestandteile des Filterhalters der Versuchsanlage**

Auf der Zulaufseite ist das Filterzellrohr durch einen Flansch verschlossen, an dem der Drucksensor sowie ein Entlüftungsventil angebracht sind. Durch ein auf der Filterzellachse durch den Flansch verlaufendes 1/8" Rohr (Injektor) erfolgt die Einleitung des gesamten Feedvolumenstromes in die Filtrationszelle. Der Volumenstrom im Injektor entspricht somit exakt dem Volumenstrom in der Filtrationszelle, sowie dem Permeatvolumenstrom durch die Membran. Ebenso erfolgt der Eintrag von Foulantpartikeln in die Filtrationszelle zusammen mit dem Feedvolumenstrom über den Injektor. Da der Innendurchmesser des Injektors (1,75 mm) wesentlich geringer ist als der Filterzelldurchmesser (34 mm), kommt es beim Übergang der Strömung vom Injektor in die Filtrationszelle zu einer sprunghaften Querschnittserweiterung und entsprechend der Kontinuitätsbedingung zu einer Geschwindigkeitsabnahme. Bei den sehr geringen vorliegenden Strömungsgeschwindigkeiten ist der zu erwartende Stoßverlust minimal und infolge dessen im Einstrombereich nicht mit einer nennenswerten Mischung durch Turbulenz- oder Wirbelbildung zu rechnen. Stattdessen kommt es in Fließrichtung zu einer kegelförmigen Aufweitung des Strömungsfeldes, bis sich dieses über den gesamten Querschnitt der Filterzelle erstreckt. Außerhalb dieses Strömungsfeldes beträgt die mittlere Fließgeschwindigkeit in axialer Richtung nahezu null (Totwassergebiete). Um sicherzustellen, dass sich das Strömungsprofil in der Filtrationszelle vor Erreichen der Membran voll ausbilden kann (alle Stromfäden verlaufen parallel<sup>1</sup>), ist die Fließstrecke zwischen Injektor und Membranoberfläche mit 150 mm außergewöhnlich lang gewählt.

Ebenso wie der Volumenstrom bleibt die Partikelkonzentration bei der Aufweitung des Strömungsfeldes unverändert (vgl. Kapitel 4.2.1.1). Hierbei muss allerdings berücksichtigt werden, dass die Strecke, die ein Partikel zurücklegen muss um sich der Membran um eine bestimmte Distanz anzunähern, auf einem parallel zur Injektorachse verlaufenden Fließweg kürzer ist als auf einem Fließweg, der entlang der Außenbahnen des sich aufweitenden Strömungskegels verläuft. Darüber hinaus führt der durch Reibung verursachte Impulsverlust an den Übergängen zu den Totwassergebieten zu einer Verlangsamung der Strömung auf den Außenbahnen des Strömungskegels. Infolge der so entstehenden Geschwindigkeitsverteilung würden pro Zeiteinheit mehr Partikel in das Zentrum der sich ausbildenden Rohrströmung eingeleitet als in die an den Außenwänden der Zelle

<sup>1</sup> Auf Grund der durch die Membran erzwungenen Strömungsgleichverteilung ist unmittelbar oberhalb der Membran von einer laminaren Durchströmung des Filterrohres auszugehen. Unter Zugrundelegung einer maximalen Permeatfließgeschwindigkeit von  $2,22 \cdot 10^{-5}$  m/s (Membranflux:  $80 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) und einer kinematischen Viskosität von  $0,89 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$  (reines Wasser bei 25°C (Wagner 2006)) ergibt sich für die Durchströmung der Filtrationszelle eine maximale Reynolds-Zahl ( $Re_{\max}$ ) von 0,85. Hierbei wurde als charakteristische Länge der Durchmesser der Filterzelle (34 mm) eingesetzt.

verlaufenden Fließbahnen. Dies hätte vermutlich eine ungleichmäßige Verteilung der Partikel an der Membranoberfläche zur Folge. Um diesen Effekt zu vermeiden, erfolgt die Einleitung des Feedvolumenstromes in die Filterzelle nicht in Fließrichtung der Rohrströmung, sondern senkrecht dazu. Auf diese Weise werden die im Feedstrom enthaltenen Partikel horizontal über die Querschnittsfläche der Filterzelle verteilt, bevor sich, nach der Umlenkung der Strömung in Richtung der Membran, eine laminare Rohrströmung ausbildet. Hierzu wurde der Injektor stirnseitig abgedichtet und unmittelbar über der Verschlussstelle vier Bohrungen (0,7 mm) angebracht. Abb. 4-7 zeigt eine Makrofotografie der Injektionslanze im Einströmbereich der Filtrationszelle. Die Strömung ist beim Austritt an den Bohrungen des Injektors immer noch als überwiegend laminar anzusehen ( $Re_{max} = 10,27$ ).



**Abb. 4-7: Partikelinjektionslanze mit Bohrungen im Einströmbereich der Filtrationszelle**

#### 4.2.1.1. Betrachtung der Partikeltransportmechanismen in der Filtrationszelle

Um einen einheitlichen Aufbau der zu erzeugenden Foulingschicht zu erreichen, müssen die im Zulauf enthaltenen Partikel beim ersten Kontakt mit der Membranoberfläche möglichst gleichmäßig über den Strömungsquerschnitt verteilt sein. Daher wurden bei der Entwicklung der Filtrationszelle die wirksamen Partikeltransportmechanismen berücksichtigt. Im vorliegenden Fall kommen hier Sedimentations- und Trägheitseffekte, sowie diffusions- und konvektionsgetriebene Prozesse in Frage. Auf Grund des geringen Dichteunterschiedes zwischen Foulantpartikel und Fluid, sowie unter Berücksichtigung der sehr niedrigen Fließgeschwindigkeiten, ist nicht davon auszugehen, dass die Partikelbahnen innerhalb der Filtrationszelle in nennenswertem Umfang durch Sedimentations<sup>1</sup>- oder Trägheitseffekte beeinflusst werden.

Das Verhältnis von konvektivem Stofftransport zu molekularer Diffusion kann durch die Bestimmung der dimensionslosen Peclet-Zahl ( $Pe$ ) abgeschätzt werden:

<sup>1</sup> Für Polystyrolpartikel mit einem maximalen Durchmesser von 1  $\mu\text{m}$  beträgt die mittlere Sedimentationsgeschwindigkeit im vollständig laminaren und unendlich ausgedehnten stationären Strömungsumfeld  $3,25 \cdot 10^{-8} \text{ m/s}$  (Stieß 2009a). Sie ist damit um mehr als den Faktor 250 geringer als die minimale Fließgeschwindigkeit in der Filtrationszelle ( $8,33 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ ).



$$Pe_{d_c} = \frac{\bar{u} \cdot d_c}{D} \quad [4-9]$$

Hierbei ist  $D$  der Diffusionskoeffizient des betrachteten Teilchens,  $\bar{u}$  die mittlere Strömungsgeschwindigkeit und  $d_c$  der Durchmesser des Fließkanals.

Der Diffusionskoeffizient eines sphärischen Partikels im unendlich ausgedehnten Fluid  $D^\infty$  lässt sich mittels der Stokes-Einstein-Gleichung (Einstein 1905) ermitteln, wobei  $d_p$  dem Partikeldurchmesser und  $k_B$  der Boltzmann-Konstante entspricht:

$$D^\infty = \frac{k_B \cdot T}{3 \cdot \pi \cdot \eta \cdot d_p} \quad [4-10]$$

Aus [4-10] ergibt sich für ein kolloidales Teilchen mit einem minimalen Durchmesser von 1 nm ein maximaler Diffusionskoeffizient von  $4,91 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}$ . Dabei wurde für die dynamische Viskosität von Wasser bei 25°C ein Wert von  $890 \cdot 10^{-6} \text{ kg m}^{-1} \text{ s}^{-1}$  veranschlagt (Wagner 2006). Auf Grund der niedrigen Partikelkonzentration im Feedvolumenstrom sowie der geringen Scherrate ist nicht davon auszugehen, dass die Diffusionsrate in nennenswertem Umfang durch konzentrationsabhängige Einflüsse wie z.B. der „shear-induced diffusion“ beeinflusst wird (Leighton 1987). Mit  $d_c = 34 \text{ mm}$  und einer Fließgeschwindigkeit von  $8,33 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$  ( $30 \text{ lm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ ) ergibt sich eine minimale Peclet-Zahl von 577. Da das Länge zu Radius Verhältnis für den Fließraum der Filtrationszelle mit 8,8 deutlich unterhalb der ermittelten Peclet-Zahl liegt, darf im vorliegenden Fall auch der Stofftransport durch Diffusion als vernachlässigbar betrachtet werden (Kirby 2010). Trotz der relativ geringen Bedeutung tragen Diffusionsvorgänge auf Grund der beträchtlichen Aufenthaltszeit innerhalb der Filtrationszelle (je nach gewähltem Flux 1-5 h) zum Ausgleich lokaler Konzentrationsgradienten bei.

Als maßgeblicher Partikeltransportmechanismus verbleibt demnach die Konvektion.

Weiterhin ist, unter Berücksichtigung der in Tab. 4-1 definierten Filtrationsbedingungen, nicht zu erwarten, dass laterale Kräfte, die auf Grund des für laminare Strömungen charakteristischen parabolischen Geschwindigkeitsprofils auf ein Partikel wirken, die Partikelverteilung innerhalb der Filtrationszelle in nennenswertem Umfang beeinträchtigen (Belfort 1994, Bretherton 1962, Matas 2004). Nach der vollständigen Ausbildung eines einheitlichen Strömungsprofils ist daher nicht mehr mit einer Umverteilung der lokalen Partikelkonzentrationen zu rechnen. Die Bewegungsrichtung und Geschwindigkeit der dispergierten Partikel entspricht demnach im Wesentlichen der des Wasserstroms.

Optische Untersuchungen bestätigten eine homogene Partikelverteilung auf den beladenen Membranproben.

### 4.3. Versuchsdurchführung

Alle Foulingversuche wurden entsprechend eines standardisierten Versuchsprotokolls durchgeführt (vgl. Anhang 11.1.). Im Folgenden werden die wesentlichen Versuchsschritte im Detail beschrieben und deren Funktion erläutert.

Für jeden Versuch wurde eine neue Membran verwendet, die vor ihrer Benutzung gründlich abgespült und zum Quellen für mindestens 12 Stunden bei 4°C in vollentsalztes Wasser



einggelegt wurde. Nach dem Einsetzen der Membran in die Filtrationszelle wurde diese sowie das gesamte wasserführende Zuleitungssystem mit Reinstwasser (vgl. Kapitel 4.3.3) gefüllt und entlüftet. Anschließend erfolgte der Druckaufbau durch sukzessive Erhöhung des Membranfluxes bis auf den für den jeweiligen Versuch vorgesehenen Wert.

#### 4.3.1. Membrankompaktierung und -konditionierung

Aus zahlreichen praktischen Studien ist bekannt, dass zu Beginn eines Filtrationsversuches mit einem starken Fluxrückgang bzw. einem Anstieg des TMP zu rechnen ist. Dieses Phänomen wird durch eine strukturelle und (oberflächen-)chemische Veränderung des Membranmaterials hervorgerufen, welches sich an die vorherrschenden Druckverhältnisse (Membrankompaktierung) und die chemische Zusammensetzung des Feedmediums (Membrankonditionierung) anpasst. Um sicherzustellen, dass dieser „Setzungsprozess“ abgeschlossen ist, bevor mit der eigentlichen Messung begonnen wird, geht jedem Filtrationsversuch eine Membrankompaktierungsphase voraus, bei der der Reinstwasser-Membranflux mindestens dreimal in Folge stufenweise auf  $90 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  erhöht und im Anschluss auf einen Ausgangswert von  $45 \text{ l m}^{-2} \text{ h}^{-1}$  abgesenkt wird. Die mehrfache stufenweise Erhöhung und Absenkung des Membranfluxes erwies sich in der Praxis als wirksame und schnelle Methode zur Membrankompaktierung. Nach zeitweiligem Druckabfall sowie nach jeder Variation der Feedwasserqualität erfolgte zudem eine Membrankonditionierungsphase ( $\sim 10 \text{ h}$ ) bei konstantem Flux. Yiantsios et al. wiesen diesbezüglich darauf hin, dass im Betrieb bei konstantem Druck auch nach 48-stündiger Einlaufphase eine geringe kontinuierliche Fluxabnahme nicht vollständig vermieden werden kann (Yiantsios 2005). Als quantitatives Kriterium für die „vollständig“ erfolgte Membrankonditionierung (und Membrankompaktierung) wurde daher im vorliegenden Fall (konstanter Flux) festgelegt, dass die durchschnittliche absolute Abweichung vom Mittelwert maximal  $10 \text{ mbar/h}$  betragen darf. Diese Abweichung ist im Vergleich zu den durch Salzzugabe oder Fouling zu erwartenden Drucksteigerungen unerheblich und liegt im Bereich der in vergleichbaren Studien veranschlagten Grenzwerte (Wang 2008, Yiantsios 2005).

#### 4.3.2. Bestimmung hydraulischer Foulingschichtwiderstände

Um ausschließlich den hydraulischen Widerstand einer Foulingschicht zu bestimmen, müssen alle weiteren gleichzeitig wirkenden Widerstände bekannt sein. Um diese zu bestimmen, wird die Versuchsanlage zunächst mit Reinstwasser (vgl. Kapitel 4.3.3.1) und anschließend mit einer beliebigen (partikelfreien) Salzlösung betrieben. An Hand des bis zum Ende der vollständig erfolgten Membrankompaktierungs- bzw. Membrankonditionierungsphase gemessenen Druckanstieges lassen sich gemäß [3-38] und [3-69] die entsprechenden Werte für  $R_{M,w}^*$  und  $R_{CP,w}^*$  (bzw.  $\Delta\pi_M$ ) berechnen.

Anschließend wird eine beliebige Menge an Foulantsubstanz in die Filtrationszelle überführt. Erfolgt der Eintrag über die Foulantinjektionsstelle (vgl. Abb. 4-5), wird das gesamte Volumen des entsprechenden Vorlagegefäßes (inklusive der enthaltenen, bekannten Foulantmenge) in die Filtrationszelle injiziert. Erfolgt die Foulantzugabe über eines der beiden großvolumigen Vorlagegefäße (für Reinstwasser bzw. Salzwasser), kann die zugegebene Foulantmenge anhand der Eintragsdauer und der anliegenden Fließrate bestimmt werden. Unabhängig von der Zugabemethode ist die Menge an Foulantsubstanz,

die sich nach Beendigung der Foulantzugabe in der Filtrationszelle befindet, daher genau bekannt. Nach Beendigung der Foulantzugabe erfolgt in beiden Fällen die Rückstellung auf eine Feed-Vorlage ohne weitere Foulantzusätze.

Um durch Kompression der EDS verursachte Koagulationsprozesse außerhalb der Deckschicht zu vermeiden, erfolgt die Anfiltration der Foulantpartikel zumeist in einer Dispersion mit salzfreiem Reinstwasser. Der Feststoffgehalt der Dispersion ist dabei nie größer als 0,2 gew%. Nach Beendigung der Zugabe läuft die Filtration mit Reinstwasser aus dem entsprechenden Vorlagesystem weiter.

Durch eine anschließende ausgedehnte Konsolidierungsphase (>10 h) wird erreicht, dass Umlagerungseffekte, die möglicher Weise erst nach dem ersten Kontakt der Partikel mit der Membranoberfläche ablaufen, im Wesentlichen abgeschlossen sind und sich zeitabhängige Adhäsionskräfte weitestgehend ausgebildet haben (Gimbel 1989), bevor mit der Messung des Gesamtdruckverlustes  $\Delta p_{tot,app}$  begonnen wird. Nach Beendigung der Konsolidierungsphase kann die Geschwindigkeit des Reinstwasserstromes beliebig variiert werden, ohne dass es dabei zu einer Veränderung der Masse oder der chemischen Zusammensetzung der Deckschicht kommt. Unter Berücksichtigung der zuvor ermittelten Werte lässt sich der hydraulische Widerstand der Foulingschicht mittels Gleichung [3-41] bestimmen.

### **4.3.3. Versuchsmaterialien**

#### **4.3.3.1. Basiswässer**

Zur Herstellung eines weitestgehend partikel- und salzfreien Reinstwassers wurde Duisburger Leitungswasser (Standort: Bismarckstraße 90, 47057 Duisburg) zunächst unter Verwendung eines Mischbettionenaustauschers (TKA DI 2000 bzw. TKA DI 2800, Thermo Scientific, Waltham, MA, US) entsalzt und anschließend über einen in-line Partikelfilter mit einer Porenweite von 0,2 µm (AcroPak 500, Pall Corporation, Port Washington, NY, US) geleitet, um verbliebene partikuläre Verunreinigungen zu entfernen<sup>1</sup>. Es zeigte sich, dass die Leistungsfähigkeit der verwendeten Ionenaustauscherpatronen maßgeblich von der „Einfahrzeit“ und dem Erschöpfungszustand des eingesetzten Mischbettharzes abhängig ist. Um eine optimale Leistung der Patronen und eine gleichbleibende Wasserqualität zu erzielen, wurde der Ablauf der Ionenaustauscherpatrone verworfen, bis dessen Leitfähigkeit (gemessen in einer durchströmten Zelle unmittelbar nach Austritt aus der Patrone) einen konstanten Wert von unter 0,1 µS/cm erreicht hatte. Diese Werte wurden erfahrungsgemäß nach etwa 15 Minuten nur unter Verwendung einer wenig erschöpften Patrone erreicht. Das gesamte, für einen Versuch benötigte, Reinstwasser wurde jeweils unmittelbar vor Versuchsbeginn hergestellt und bis zu dessen Verwendung in 5-Liter Glasgefäßen bei 4°C gelagert. Die gleichbleibende Reinstwasserqualität (vgl. Tab. 4-2) wurde durch regelmäßige Kontrollen überwacht.

---

<sup>1</sup> Die angewandte Aufbereitungsmethode entspricht der Aufbereitungsempfehlung zur Herstellung von Wasser der Qualitätsstufe 1 gemäß DIN ISO 3696.

Tab. 4-2: Typische Werte für die Qualität des verwendeten Reinstwassers

Parameter	Einheit	Wert
Leitfähigkeit <sup>a</sup>	μS/cm	Im Gleichgewicht mit der Atmosphäre: < 0,6 Frisch hergestellt: < 0,1
pH-Wert	-	5,6 ± 0,2
Oxidierbare Bestandteile als O <sub>2</sub> Gehalt <sup>b</sup>	mg/l	< 0,01
Extinktion bei 254 nm und 1 cm optischer Weglänge <sup>b</sup>	cm <sup>-1</sup>	0,002
Silizium Konzentration als SiO <sub>2</sub> <sup>c</sup>	mg/l	< 0,4

<sup>a</sup> Referenztemperatur 20°C, nichtlineare Temperatur-Kompensationsfunktion gem. DIN EN 27888

<sup>b</sup> Bestimmung gemäß DIN ISO 3696

<sup>c</sup> Bestimmung mit optischer Emissionsspektrometrie mittels induktiv gekoppelten Plasmas (ICP-OES)

Salzhaltige Feedwässer wurden auf Basis des zuvor beschriebenen Reinstwassers durch die Zugabe definierter Mengen von NaCl (≥99,5 %, p.a., Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, DE) hergestellt. Für weitere Berechnungen wurden die in Tab. 4-3 angegebenen Tabellenwerte verwendet.

Tab. 4-3: Tabellenwerte Natriumchlorid

Ion	Molmasse	Diffusionskoeffizient ( $D_i^\infty$ ) <sup>a</sup>	Stokes-Radius <sup>b</sup>
Na <sup>+</sup>	22,99 g/mol	1,33x10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	0,37 nm
Cl <sup>-</sup>	35,45 g/mol	2,03x10 <sup>-9</sup> m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	0,24 nm

<sup>a</sup> Quelle: (Samson 2003)

<sup>b</sup> Berechnet entsprechend Gleichung [4-10]

Die Löslichkeit von NaCl in Wasser (25°C) beträgt 360 g/l (Lide 2010).

#### 4.3.3.2. Membranen

Alle Foulingversuche wurden mit den kommerziellen Dünnschicht-Kompositmembranen „FILMTEC™ BW30“ oder „FILMTEC™ NF270“ der Firma Dow Chemicals durchgeführt. Unmittelbar nach Lieferung wurden die vom Hersteller konservierten Membranen auf ein für die Filtrationszelle geeignetes Maß zugeschnitten (ausgestanzt) und in Einheiten von jeweils 10-15 Stück in luftdichten und lichtundurchlässigen Behältern bei 4°C gelagert. Um eine größtmögliche Vergleichbarkeit der Versuchsergebnisse zu gewährleisten, wurden für alle in dieser Arbeit beschriebenen Filtrationsversuche jeweils nur Membranen derselben Herstellungscharge verwendet.

Tab. 4-4 liefert eine Übersicht der Eigenschaften dieser Membrantypen sowie der üblichen Betriebsbedingungen.

**Tab. 4-4: Eigenschaften der verwendeten salzrückhaltenden Membranen\***

	FILMTEC™ BW30	FILMTEC™ NF270
Membrantyp	Polyamid TFC	Polypiperazinamid TFC
Membranflux	45 LMH (2 g/l NaCl; 15,5 bar; 25°C; 15% Ausbeute)	53 LMH (2 g/l MgSO <sub>4</sub> , 4,8 bar, 25°C; 15% Ausbeute)
Maximaler Betriebsdruck	41 bar	41 bar
Maximale Betriebstemperatur	45°C	45°C
pH-Bereich (kont. Betrieb)	2-11	3-10
NaCl-Rückhaltung	99,5% (2 g/l NaCl; 15,5 bar; 25°C; 15% Ausbeute)	56,9% (Tang 2007) (0,58 g/l, 25°C, pH 7, 13,79 bar, CF-Geschwindigkeit: 20 cm/s) 15-60% (Wang 2014b) (0,29-29 g/l, 20°C, pH 6, 46,8 LMH, CF-Geschwindigkeit: 136 cm/s)
Oberflächen Zeta-Potential <sup>1</sup>	-35,8(±2) mV	-46,2(±1,9) mV
Molecular Weight Cut Off (MWCO)	-	270 g/mol

\* Sofern nicht anders gekennzeichnet handelt es sich um Angaben des Herstellers.

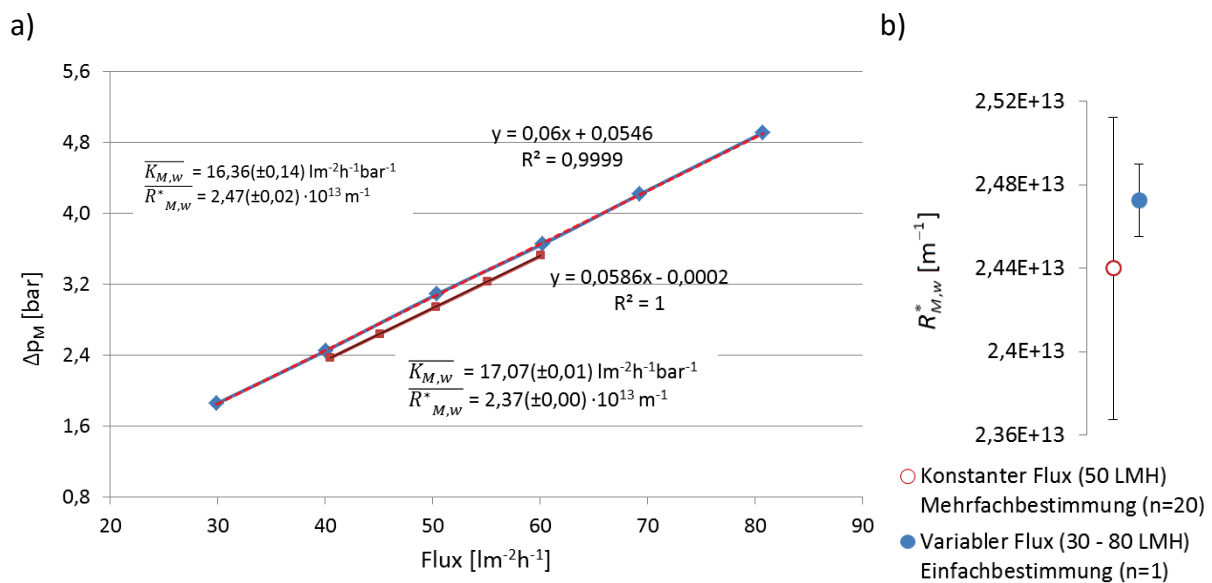
Der hydraulische Widerstand der Membran BW30 wurde anhand von 12 unabhängigen Messungen mit Reinstwasser bei einem Flux von 50 LMH zu  $1,06(\pm 0,04) \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$  bestimmt<sup>2</sup>. Dieser Messwert liegt im üblichen Bereich für Brackwasser-UO-Membranen und stimmt in etwa mit dem von Wang et al. (im CF-Verfahren) ermittelten Wert von  $1,14(\pm 0,03) \cdot 10^{14} \text{ m}^{-1}$  überein (Wang 2007). Für die Membran NF270 beträgt der entsprechend aus 22 Einzelmessungen gemittelte hydraulische Widerstand  $2,43(\pm 0,07) \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$ . Karabelas et al. geben für diesen Membrantyp einen Wert von  $4,4 \cdot 10^{13} \text{ m}^{-1}$  an (Karabelas 2014b).

Bei den beiden eingesetzten Membranen handelt es sich um weit verbreitete Typen, die in zahlreichen Studien ausführlich untersucht und beschrieben wurden. Dementsprechend viel ist auch über ihr Filtrationsverhalten bekannt. So zeigte Wang, dass der hydraulische

<sup>1</sup> Messmethode: Zetasizer Nano ZS mit Messzelle ZEN1020 (Malvern Instruments Ltd., Malvern, UK); Ionenhintergrund: 1 mM KCl; Tracerteilchen: monodisperse 300 nm Polystyrol-Partikel mit sulfonierter Oberfläche (Thermo Fisher Scientific Inc., Fremont, CA, US)

<sup>2</sup> In diesem Kapitel wurden die dem Messwert beigeordneten Messabweichungen mit dem entsprechenden Student-Faktor (DIN 1319-3) multipliziert, um ein Konfidenzniveau von 95% zu erreichen. Für die dargestellte Genauigkeit ist es unerheblich, ob die Berechnung der Messabweichung auf Basis einer Normalverteilung oder einer Student-t-Verteilung der Messwerte durchgeführt wird.

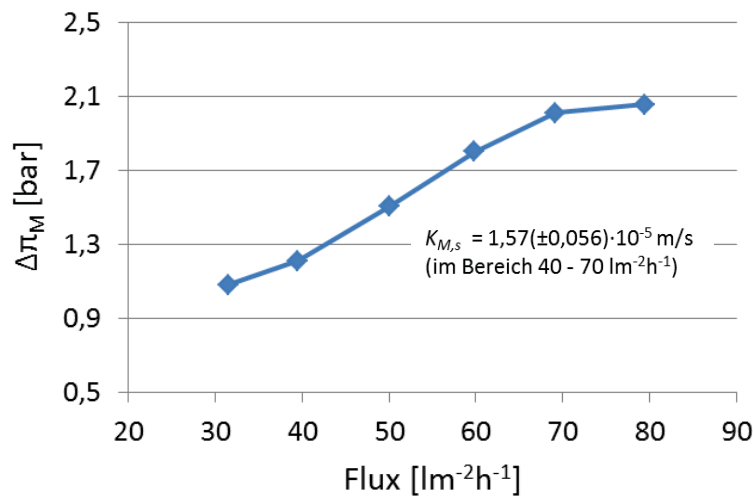
Membranwiderstand sowie die Salzpermeabilität der Membran BW30 keine Funktion des Fluxes ist (Wang 2008). Um zu überprüfen, ob dies auch für Membran NF270 zutrifft, wurde die transmembrane Druckdifferenz  $\Delta p_M$  für unterschiedliche Feedwasserqualitäten bei unterschiedlichen Membranflüssen im Bereich zwischen 30 und 80 LMH bestimmt. Messungen mit Reinstwasser ergaben eine nahezu lineare Abhängigkeit des TMP vom anliegenden Flux (vgl. Abb. 4-8a). Abb. 4-8b zeigt, dass die Schwankungsbreite des gemessenen hydraulischen Widerstandes, die durch eine Änderung des Fluxes erzeugt wird, deutlich innerhalb der natürlichen Schwankungsbreite liegt, die hier für 20 verschiedene Membranen NF270 ermittelt wurde. Infolge dessen kann in guter Näherung davon ausgegangen werden, dass der hydr. Membranwiderstand auch im Falle der Membran NF270 keine Funktion des anliegenden Fluxes ist.



**Abb. 4-8: Korrelation zwischen  $\Delta p_M$  und Reinstwasser-Flux für Membran NF270 (2-fache Bestimmung)**

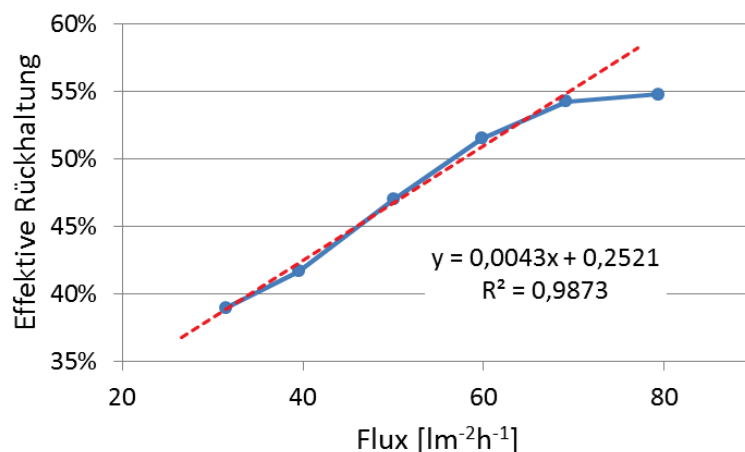
Damit sich ein Gleichgewichtszustand entsprechend der Definition aus Kapitel 4.1.3 nicht in einem zu hohen Druckbereich einstellt, ist die Dead-End-Filtration von Salzwasser nur mit der Membran NF270 möglich. Diese verfügt über eine vergleichsweise geringe Salzurückhaltung. Allerdings ist für nanoporöse Membranen eine Kopplung zwischen Salz- und Wasserfluss wahrscheinlich (Melin WS 1999/2000). Die Gültigkeit von Gleichung [4-6] muss daher überprüft werden. In Abb. 4-9 ist die transmembrane osmotische Druckdifferenz  $\Delta \pi_M$  für verschiedene transmembrane Flüsse  $j_{M,w}$  aufgetragen. Hier zeigt sich, dass der Kurvenverlauf im oberen Fluxbereich unterproportional und im unteren Fluxbereich geringfügig überproportional abweicht. Dieser Effekt lässt sich durch die für mikroporöse Membranen typische Überlagerung von konvektiven und diffusiven Salztransportmechanismen erklären (Melin WS 1999/2000). Bei sehr geringem Flux erfolgt der Massentransport überwiegend diffusiv. Der treibende Konzentrationsgradient muss daher im niedrigen Fluxbereich überproportional hoch sein. Bei hohem Flux erfolgt der Salztransport dagegen überwiegend konvektiv. Da der diffusive Anteil am Salztransport somit bei steigendem Flux zunehmend an Bedeutung verliert, nähert sich  $\Delta \pi_M$  asymptotisch einem konstanten Endwert an. Bei Membranflüssen <70 LMH ist der Kurvenverlauf weitestgehend linear, weil sich die Änderungsraten des diffusiven und konvektiven Anteils

am Salztransport in diesem Fluxbereich entsprechen. Somit kann hier, entsprechend [4-6], von einem proportionalen Zusammenhang zwischen  $\Delta\pi_M$  und  $j_{M,w}$  ausgegangen werden.



**Abb. 4-9: Korrelation zwischen  $\Delta\pi_M$  und NF270 Flux (4 g NaCl/l)**

Da im vorliegenden Fall die Konzentration im Permeat bekannt ist, lässt sich der dargestellte Zusammenhang auch als Entwicklung der effektiven Rückhaltung über dem betrachteten Fluxbereich darstellen (vgl. Abb. 4-10). Die Auftragung zeigt, dass sich die gemessene Rückhaltung asymptotisch einem Wert von  $\sim 55\%$  annähert. Dieses Ergebnis entspricht der maximal erreichbaren effektiven (oder intrinsischen) NaCl-Rückhaltung bei Filtration einer Lösung von 4g NaCl pro Liter Reinstwasser. Dabei handelt es sich um einen charakteristischen Wert für Membran NF270 und das filtrierte Medium. Das Ergebnis stimmt gut mit dem von Tang et al. im CF-Betrieb ermittelten Wert von 56,9% überein<sup>1</sup> (Tang 2007).



**Abb. 4-10: Effektive Salzkückhaltung (NF270) als Funktion des Membranflux<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Messbedingungen: 13,8 bar; CF-Geschwindigkeit: 20 cm/s; 0,58 g NaCl/l; pH 7; 25°C

<sup>2</sup> Die dargestellte Trendlinie berücksichtigt den Fluxbereich <70 LMH.

Das dargestellte Vorgehen zeigt, am Beispiel der Membran NF270, dass das in den vorangegangenen Kapiteln beschriebene Verfahren auch dazu geeignet ist, die Salzurückhaltung von mikroporösen Membranen zu charakterisieren. Im Gegensatz zu den bislang eingesetzten, nicht standardisierten Methoden liegt dabei der Vorteil darin, dass der Messwert nicht durch die jeweiligen Filtrationsumstände (Crossflow-Rate, Modul- bzw. Spacergeometrie, etc.) beeinflusst wird.

Wang et al. zeigten weiterhin, dass die Permeabilität der Membran NF270 durch den zeitlich begrenzten Betrieb mit einem NaCl-haltigen Feedwasser nicht dauerhaft beeinträchtigt wird<sup>1</sup>. Auch die temporäre Beaufschlagung mit anderen Salzen ( $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{CaCl}_2$ ) führte dauerhaft zu einer deutlich geringeren Beeinflussung der Membranpermeabilität als bei anderen Membrantypen (z.B. NF90) (Wang 2014b).

#### 4.3.3.3. Modellsubstanzen für Foulingversuche

Als kolloidale Fouling-Modellsubstanzen wurden Polystyrol-Partikelgrößenstandards der Firma Bangs Laboratories (Bangs Laboratories Inc., Fishers, IN, US) eingesetzt. Die Eigenschaften der dispergierten Standards sind in Tab. 4-5 aufgeführt. Die gewählten Partikelgrößen liegen im für die kommerzielle UO und NF besonders relevanten Größenbereich (Schippers 1981) aber gleichzeitig deutlich oberhalb der Porenweite der beiden eingesetzten Membrantypen. Auf Grund ihrer einheitlichen Partikelform sind geometrische Betrachtungen besonders einfach möglich. Ebenso fallen wegen der Kugelform der Teilchen die Kontaktflächen zwischen den Partikeln sowie zwischen den Partikeln und der Membranoberfläche vergleichsweise gering aus. Durch entsprechende Mischung der Partikelgrößen kann die spezifische Oberfläche der erzeugten Foulingschicht variiert werden. Die Benetzbarkeit von nicht funktionalisierten Polystyroloberflächen ist abhängig von deren Oberflächenmorphologie. Kontaktwinkelmessungen an verschiedenen, makroskopischen, nicht glatten Polystyroloberflächen ergaben für Wasser Werte zwischen  $140^\circ$  und  $160^\circ$  (Zheng 2006). Für die innere Oberfläche einer aus Polystyrolpartikeln aufgebauten Schicht sind daher deutlich hydrophobe Eigenschaften anzunehmen.

**Tab. 4-5: Stoffwerte Partikelstandards\***

Partikelgröße	28 nm	280 nm
Stoff	Polystyrol	
Partikelgrößenverteilung	monodispers	
Form	kugelförmig	
Stoffdichte	$1,05 \text{ g/cm}^3$	
Feststoffvolumenkonzentration	9,98 Gew. %	10,03 Gew. %
Partikelgehalt	$8,31 \times 10^{15} \text{ ml}^{-1}$	$8,35 \times 10^{12} \text{ ml}^{-1}$
Dispergiermittel	VE-Wasser	VE-Wasser + 0,1% SDS

\*Herstellerangaben

<sup>1</sup> Durch den Betrieb mit Reinstwasser lässt sich die vor der Salzwasserfiltration gemessene Permeabilität in vollem Umfang wieder herstellen.

Zur Simulation gelartiger (amorpher) Foulingschichten wurde Natriumalginat ((C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>NaO<sub>6</sub>)<sub>n</sub>, Carl Roth GmbH + Co. KG, Karlsruhe, DE) eingesetzt. Natriumalginat liegt als weißes bis blass gelblich-braunes Pulver vor, das in Wasser unter Bildung einer viskosen, kolloidalen Lösung langsam löslich ist (Anonymus 2013). Bakteriell Alginat ist ein Hauptbestandteil der sogenannten Extrazellulären Polymeren Substanzen (EPS), welche die Polymermatrix bilden, die einen Großteil des Volumens bakterieller Biofilme ausmacht (Ye 2005b). Alginat werden daher häufig als Modellschicht zur Simulation von Biofouling auf Membranen verwendet.

Bei Natriumalginat handelt es sich um das Natriumsalz der Alginsäure. Diese ist ein natürlich vorkommendes anionisches Polysaccharid (Biopolymer), das als strukturgebendes Element z.B. in den Zellwänden von Braunalgen (*Phaeophyceae*) und einigen Bakterien (z. B. *Azotobacter*) enthalten ist. Alginsäuren sind Heteropolymere mit unterschiedlichen Anteilen der Monomere  $\alpha$ -L-Guluronsäure und  $\beta$ -D-Mannuronsäure, welche in wechselndem Verhältnis zu linearen Ketten verbunden sind. Das Verhältnis der Monomerbausteine zueinander bestimmt dabei die physikochemischen Eigenschaften des jeweiligen Moleküls. Das Molekulargewicht der Alginsäure liegt im Bereich von 32-2700 kDa, was einem Polymerisationsgrad von 180-930 entspricht (Belitz 2008, Donnan 1950, Johnson 1997, Smidsrød 1970). Die Gegenwart divalenter Kationen führt in Alginatlösungen zu einer sofortigen Gelbildung. Entsprechend dem sogenannten „egg-box“ Modell bilden sich dabei netzartige Strukturen mit Porengrößen zwischen 5 und 200 nm aus (Smidsrød 1990). Monovalente Kationen (z.B. Na<sup>+</sup>) führen dagegen zu keiner Gelbildung. Da diese jedoch die Bindungsstellen für divalente Ionen zeitweilig blockieren können, werden monovalente Ionen in technischen Anwendungen als „antigelling cations“ zur Verzögerung der Gelbildung und Homogenisierung der Gelstruktur eingesetzt<sup>1</sup> (Smidsrød 1990). Gelöst in salzfreiem Wasser liegen Alginatmoleküle meist stabil in linearer Form vor (Jin 2009, Smidsrød 1970). In diesem Zustand (gelöst in salzfreiem Wasser) wurde der Moleküldurchmesser (100–190 kDa) von Ye et al. zu 200 nm bestimmt (Analysemethoden: DLS bzw. Laserbeugung) (Ye 2005a, Ye 2005b). Heinzman und Tartsch geben den hydraulischen Durchmesser von autoklaviertem Alginat (105 kDa) mit 35,8 nm an (Heinzmann 2007).

In eigener Messung konnte das mittlere Molekulargewicht des verwendeten hochreinen Natriumalginats in einer Reinstwasserlösung mit guter Genauigkeit durch statische Lichtstreuung (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK) bestimmt werden. Dazu wurde für das (in Reinstwasser vermutlich in linearer Form vorliegende) Alginatmolekül eine zylindrische Form angenommen. Das ermittelte Molekulargewicht von 146,5 kDa stimmt gut mit Literaturangaben überein. Die Bestimmung des mittleren hydrodynamischen Moleküldurchmessers mittels DLS lieferte dagegen keine reproduzierbaren Ergebnisse.

### Partikelstabilität (Zeta-Potential Messungen)

Das  $\zeta$ -Potential der beiden Polystyrol-Nanopartikelstandards wurde mittels dynamischer Lichtstreuung (Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments Ltd., Worcestershire, UK) in einer Dispersion mit Reinstwasser (0,1 mg/ml) bei 25°C bestimmt. Ebenso wurde der

---

<sup>1</sup> Durch die verzögerte Gelbildung wird die Ausbildung sehr dichter und impermeabler Schichten an den Phasengrenzen zwischen Polymer- und Salzlösung vermieden.



hydrodynamische Durchmesser<sup>1</sup> (z-Average Size) sowie der Polydispersitätsgrad (PI) entsprechend (DIN ISO 13321) ermittelt.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Tab. 4-6 dargestellt. In beiden Fällen weist ein Polydispersitätsgrad von  $<0,1$  auf eine streng monodisperse Partikelgrößenverteilung hin. Weiterhin kann bei einem  $\zeta$ -Potential das in beiden Fällen deutlich unterhalb von  $-30$  mV liegt, die Dispersion als elektrostatisch stabil angesehen werden (Hanaor 2012).

Um den Einfluss der Elektrolytkonzentration auf das  $\zeta$ -Potential und das Agglomerationsverhalten zu überprüfen, wurden einige Proben bei NaCl-Konzentrationen von 0, 4, 6, 8 und 10 g/l vermessen. Die so ermittelten Werte unterschieden sich nicht signifikant von den in Tab. 4-6 dargestellten Messwerten. Ebenso wenig konnte eine zeitliche Abhängigkeit festgestellt werden. In einer Dispersion mit Reinstwasser waren die angegebenen Messwerte über einen Zeitraum von mindestens 24 h stabil.

**Tab. 4-6: Ergebnisse der DLS-Messungen**

Partikelgröße (Herstellerangabe)	Partikelgröße (DLS-Messung)	Polydispersitätsgrad	Zeta-Potential
28 nm	28( $\pm 1$ ) nm	0,08( $\pm 0,01$ )	-45,76( $\pm 2,7$ ) mV
280 nm	292( $\pm 3$ ) nm	0,01( $\pm 0,01$ )	-48,52( $\pm 1,0$ ) mV

Unter Annahme eines Feststoffgehaltes von 64% (Gotoh 1974) beträgt die Porenweite (bzw. der hydraulische Durchmesser) in einer Foulingschicht bestehend aus kugelförmigen 28 nm Partikeln gemäß [3-51] 10,5 nm. Dagegen besitzt die elektrostatische Doppelschicht in einer wässrigen Lösung von 4g NaCl/l (68,4 mmol/l) <sup>(2)</sup> entsprechend [3-57] eine Dicke (Debye-Länge) von lediglich 1,16 nm. Auch weil mit einer weiteren Erhöhung der Salzkonzentration durch CP zu rechnen ist, ist die Ausdehnung der elektrischen Doppelschicht somit im Verhältnis zum Porendurchmesser in Foulingschichten beider Modellpartikelgrößen gering. Interaktionen zwischen den Doppelschichten benachbarter Partikel sind daher, wenn auch nicht vollständig vernachlässigbar, nicht von maßgeblicher Bedeutung. In guter Näherung darf daher davon ausgegangen werden, dass die in verdünnter Suspension ermittelten Zeta-Potentiale der Modellpartikel auch innerhalb einer Foulingschicht gelten.

Mit derselben Messmethode konnte das  $\zeta$ -Potential des verwendeten Natriumalginats in wässriger Lösung (EMSURE® Wasser zur Analyse, Merck Millipore, Darmstadt, DE) mit ausreichender Genauigkeit zu  $-74,5(\pm 6,6)$  mV bestimmt werden. In wässriger Lösung ist daher von einer stabilen Dispersion auszugehen. Eine zuverlässige (kumulative) Messung der Partikelgröße war auf Grund des hohen Dispersitätsgrades ( $PI > 0,75$ ) der Probe mit der verwendeten Messmethode leider nicht möglich.

<sup>1</sup> Entspricht dem Durchmesser einer hypothetischen festen Kugel, die in einem spezifischen Dispergiermittel dieselben Diffusionseigenschaften besitzt wie das durch den hydrodynamischen Durchmesser beschriebene Teilchen.

<sup>2</sup> Dies entspricht der in der Mehrzahl der Versuche in dieser Arbeit verwendeten Salzkonzentration.

## 4.4. Fehlerbetrachtung

### 4.4.1. Maximale Fehlergrenze – Genauigkeit des Messverfahrens

Die von der verwendeten Messtechnik abhängige maximale Fehlergrenze  $U(Y)_{max}$  eines von mehreren Eingangsgrößen  $X_i$  abhängigen Messergebnisses  $Y$  ist eine mathematische Funktion der voneinander unabhängigen Messfehler  $\Delta X_i$  der jeweiligen Messgeräte. Für kleine Einzelfehler kann die maximale Fehlergrenze mit geringer Ungenauigkeit durch eine Reihenentwicklung angenähert werden:

$$U(Y)_{max} \approx \left| \frac{\partial Y}{\partial X_1} \right| \Delta X_1 + \left| \frac{\partial Y}{\partial X_2} \right| \Delta X_2 + \left| \frac{\partial Y}{\partial X_3} \right| \Delta X_3 + \dots \quad [4-11]$$

Im vorliegenden Fall ist die zu bestimmende Größe der hydraulische Widerstand  $R_{w,tot}^*$  einer beliebigen Foulingschicht. Diese ist gegeben durch:

$$R_{w,tot}^* = \frac{\Delta p_{tot}}{j_w \cdot \eta_w} \quad [4-12]$$

Flux und Differenzdruck werden direkt gemessen. Die Messfehler der entsprechenden Messgeräte sind in Tab. 4-7 zusammengefasst. Die dynamische Viskosität von reinem Wasser ist von der Temperatur abhängig. Berücksichtigt man den Einfluss der Temperaturschwankung ( $25,0^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$ ) gemäß entsprechend tabellierter Werte, ergibt sich unter Berücksichtigung der in Tab. 4-7 angegebenen Fehler der in Abb. 4-11 dargestellte 3D-Plot. Dieser zeigt die maximale Fehlergrenze bei der Bestimmung des hydraulischen Widerstandes, aufgetragen über dem für diese Arbeit relevanten Druck- und Fluxbereich<sup>1</sup>.

---

<sup>1</sup> Bezogen auf eine aktive Membranfläche von  $11,95 \text{ cm}^2$ .

Tab. 4-7: Messabweichung der eingesetzten Messtechnik

Messgröße	Geräte- bezeichnung	Hersteller	Messbereich	Messfehler
Temperatur	ministat 125	Peter Huber Kältemaschinenba u GmbH, DE	-25...150 °C	0,1 °C <sup>a</sup>
Temperatur	Pt-100	Temperatur Messelemente Hettstedt GmbH, DE	-70 - 500 °C	0,02 °C <sup>b</sup>
Massen- durchfluss	mini Cori-Flow M13	Bronkhorst High- Tech B.V., NL	0 - 2000 g/h	0,25 g/h <sup>b,c</sup>
Masse	EW 3000-2M	KERN & SOHN GmbH, DE	0,5 – 3000 g	10 mg <sup>b</sup>
Druck	P-10	WIKA SE & Co. KG, DE	0 - 25 bar	25 mbar <sup>b</sup>

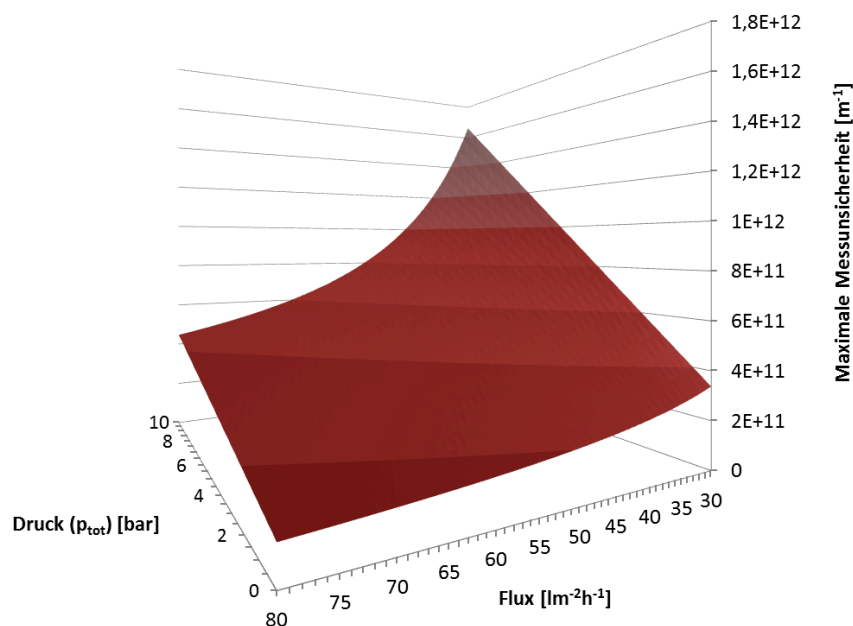
<sup>a</sup> Erfahrungswert<sup>b</sup> Herstellerangabe<sup>c</sup> Bezogen auf eine aktive Membranfläche von 9,08 cm<sup>2</sup> und einen minimalen Flux von 30 LMH

Abb. 4-11: Maximale Fehlergrenze bei der Bestimmung des hydr. Widerstandes

Die meisten Messungen werden bei einem Flux von 50 LMH durchgeführt. Bei diesem Flux liegt die über den Druckbereich gemittelte maximale Fehlergrenze  $U(R_{w,tot}^*)_{\max}$  bei  $5,1 \times 10^{11} \text{ m}^{-1}$ .

Der dargestellte Wert bezieht sich ausschließlich auf die Fehlergrenze, die durch die eingesetzte Mess- und Regeltechnik entsteht. Dieser Maximalwert dient lediglich der Orientierung und sagt nichts über den tatsächlichen Fehler der Messung aus, der im Idealfall auch gleich Null sein kann.

#### 4.4.2. Vertrauensbereich bei wiederholter Messung

Neben der technisch bedingten Fehlergrenze ist es auf Grund zufälliger Einflüsse möglich, dass die Messwerte identisch durchgeführter unabhängiger Messungen voneinander abweichen. Zu diesen Einflüssen zählen beispielsweise geringfügige Abweichungen in Struktur und Zusammensetzung der eingesetzten Membranen, die den Foulingschichtaufbau in unbekanntem Umfang beeinflussen. Um unter diesen Umständen für jeden Messwert ein statistisch belastbares Messergebnis angeben zu können, müsste jede Messung in statistisch signifikantem Umfang wiederholt werden. In Anbetracht der langen Versuchsdauer von mehreren Tagen war dies jedoch nicht für alle durchzuführenden Versuche mit vertretbarem Zeitaufwand möglich.

Um die Aussagekraft der generierten Messergebnisse dennoch statistisch beurteilen zu können, wurde der hydraulische Widerstand einzelner typischer Proben mehrfach (Anzahl  $N \geq 3$ ) unter jeweils gleichen, repräsentativen Bedingungen gemessen und das daraus berechnete Konfidenzniveau auf die anderen Messergebnisse übertragen. Anhand der Messergebnisse wurde mit

$$\sigma(x)_{typ} = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{N}} \quad [4-13]$$

eine für die jeweilige Messgröße typische Standardabweichung  $\sigma(x)_{typ}$  ermittelt.  $\sigma(x)_{typ}$  entspricht der für die jeweilige Messgröße  $Y$  allgemein zu erwartenden (messtypischen) Abweichung des Einzelmesswertes  $x$  vom Erwartungswert  $E(Y)$ . Der (messtypische) Vertrauensbereich für eine Einzelmessung ergibt sich entsprechend zu

$$x - t \cdot \sigma(x)_{typ} \leq E(Y) \leq x + t \cdot \sigma(x)_{typ} \quad [4-14]$$

Werte für den Student-Faktor  $t$  liegen tabelliert vor und sind entsprechend des gewünschten Konfidenzniveaus (z.B. 95%) und Stichprobenumfang abzugreifen (DIN 1319-3). Da es sich im vorliegenden Fall bei dem Messwert für den hydraulischen Widerstand um einen Mittelwert handelt, der jeweils über eine Stunde ermittelt wird (ca. 3600 Einzelmessungen), wird bei der Auswahl des Student-Faktors für eine einmalig durchgeführte Messung ein Stichprobenumfang von  $>200$  zugrunde gelegt. Für ein Konfidenzniveau von 95% ergibt sich  $t$  damit zu 1,96.

Tab. 4-8: Messdaten zur Reproduzierbarkeit von Widerstandsmessungen typischer Proben

Probenbezeichnung	Stichproben- umfang	Messergebnis (Konfidenzniveau 95%)	Standardabweichung des Einzelwertes $\sigma(x)_{typ}^{(*)}$
Membran NF270	22	$2,43(\pm 0,07) \cdot 10^{13} m^{-1}$	$0,17 \cdot 10^{13} m^{-1}$ (7,14%)
Membran BW30	12	$1,06(\pm 0,04) \cdot 10^{14} m^{-1}$	$0,07 \cdot 10^{14} m^{-1}$ (6,64%)
CP-Schicht (NF270; 4 g NaCl/l)	12	$1,26(\pm 0,08) \cdot 10^{13} m^{-1}$	$0,14 \cdot 10^{13} m^{-1}$ (10,83%)
Partikuläre Foulingschicht (28 nm PS, 21 g/m <sup>2</sup> )	5	$7,70(\pm 0,50) \cdot 10^{12} m^{-1}$	$0,60 \cdot 10^{12} m^{-1}$ (7,80%)
Partikuläre Foulingschicht (280 nm PS, 25 g/m <sup>2</sup> )	3	$1,12(\pm 0,50) \cdot 10^{12} m^{-1}$	$0,47 \cdot 10^{12} m^{-1}$ (41,50%)
Partikuläre Foulingschicht (28 nm + 280 nm PS, 46 g/m <sup>2</sup> )	3	$2,14(\pm 0,20) \cdot 10^{13} m^{-1}$	$0,17 \cdot 10^{13} m^{-1}$ (8,05%)
Gelschicht (Alginat; 5,5 g/m <sup>2</sup> )	4	$2,10(\pm 0,08) \cdot 10^{13} m^{-1}$	$0,08 \cdot 10^{13} m^{-1}$ (3,72%)

\*Der Wert in Klammern entspricht dem Variationskoeffizienten (relative Standardabweichung).

Die in diesem Abschnitt diskutierte Messabweichung ist nur dann zu berücksichtigen, wenn Messergebnisse miteinander verglichen werden, die in verschiedenen Versuchsläufen ermittelt wurden. Beim Vergleich von Messergebnissen, die sich auf die gleiche Messsituation beziehen<sup>1</sup>, entfällt der zusätzliche Fehler, sofern sichergestellt ist, dass die untersuchten Variablen sich nicht dauerhaft (irreversibel) auf die betrachtete Messgröße auswirken. Hier ist lediglich die maximale Fehlergrenze (entsprechend Kapitel 4.4.1) zu berücksichtigen.

<sup>1</sup> Dies ist beispielsweise der Fall, wenn die Auswirkungen einer Änderung der Betriebsbedingungen auf den Foulingschichtwiderstand anhand derselben Foulingschicht und im Zuge eines Versuches ermittelt werden.

## 5. Bedeutung des hydraulischen Foulingschichtwiderstandes

Um die Bedeutung von  $R_F^*$  bei der Filtration mittels Salz rückhaltender Membranen beurteilen zu können, wurden mit Hilfe der in Kapitel 4.3.2 beschriebenen Methode Deckschichten mit unterschiedlicher Gesamtmasse, Zusammensetzung und Struktur auf NF- und UO-Membranen erzeugt und deren hydraulischer Widerstand bestimmt. Die Versuchsspezifikationen wurden dabei möglichst so gewählt, dass sie den Bedingungen in kommerziellen Filtrationssystemen entsprechen. In den nachfolgenden Kapiteln werden die Ergebnisse dieser Untersuchungen dargestellt und diskutiert. Dabei werden insbesondere die in Kapitel 3.2 beschriebenen Modellansätze auf ihre Eignung zur Beschreibung des hydraulischen Widerstandes kolloidaler Foulingschichten hin untersucht und Ursachen für eventuelle Diskrepanzen zwischen Messwert und Modellvorhersagen diskutiert. Auf Grund der sehr unterschiedlichen Modelle, die für gewöhnlich zu deren Beschreibung herangezogen werden, wird zwischen partikulären, makromolekularen und gemischten Foulingschichten unterschieden.

Um die in den folgenden Kapiteln dargestellten Ergebnisse quantitativ besser einordnen zu können, wurde zu Vergleichszwecken  $R_M^*$  für verschiedene Flachmembrantypen bestimmt. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 5-1 aufgetragen<sup>1</sup>. Die Messwerte entsprechen im Wesentlichen den für den jeweiligen Membrantyp üblichen Literaturwerten.

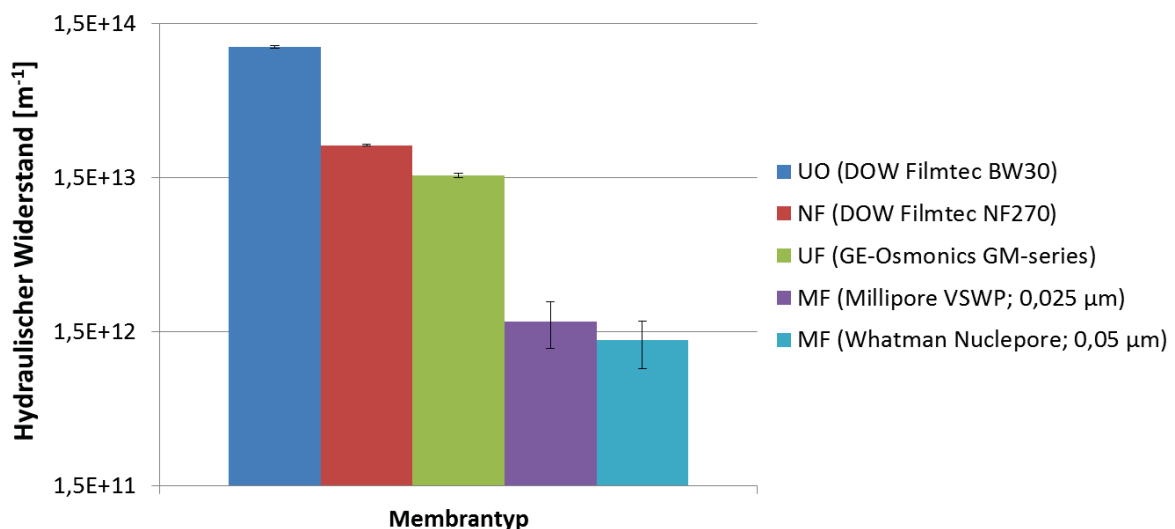


Abb. 5-1: Hydraulische Widerstände unterschiedlicher Flachmembrantypen

### 5.1. Partikuläre Foulingschichten

Alle im Abschnitt 5.1 dargestellten Ergebnisse beziehen sich auf Messungen, die ausschließlich mit den in Kapitel 4.3.3.3 beschriebenen PS-Partikeln bei einem konstanten Membranflux von 50 LMH durchgeführt wurden. Die Membranbeladung wurde in den entsprechenden Experimenten, innerhalb praktisch relevanter Grenzen, so gewählt, dass

<sup>1</sup> Wenn nicht anders gekennzeichnet, beziehen sich alle nachfolgenden Messabweichungen auf ein Konfidenzniveau von 95%.

dadurch ein gut messbarer hydraulischer Widerstand erzeugt wird. Der entsprechende Bereich liegt zwischen 10 und 46 g PS pro m<sup>2</sup> durchströmter Membranfläche. Diese Werte liegen im oberen Bereich dessen, was für gewöhnlich auf Salz rückhaltenden Membranen zur kommerziellen Trinkwassergewinnung beobachtet wird (vgl. Tab. 3-2). In vergleichbaren Studien liegen die Beladungen jedoch oft noch wesentlich höher. So schwanken die Beladungen beispielsweise in den von Wang und Tarabara durchgeführten Versuchen, je nach Ionenhintergrund, zwischen 60 und 115 g/m<sup>2</sup> (Wang 2007).

Für den gesamten Beladungsbereich ergibt sich für alle innerhalb dieser Arbeit untersuchten partikulären Foulingschichten, welche sich zum Teil stark in ihrer Gesamtmasse, Partikelgrößenverteilung und im Schichtaufbau unterscheiden, ein mittlerer hydraulischer Widerstand von  $1,48 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$  bzw. ein mittlerer spezifischer Widerstand von  $4,97 \times 10^{14} \text{ m/kg}$ . Gemäß Abb. 5-1 entspricht dieser Wert in etwa dem Widerstand einer Ultrafiltrationsmembran und macht ca. 62% des hydraulischen Widerstandes einer typischen NF-Membran und 14% einer (Brackwasser-)UO-Membran aus. Bei der Beurteilung dieser Werte muss jedoch berücksichtigt werden, dass die für die individuellen Foulingschichten ermittelten Widerstände teilweise stark vom gemeinsamen Mittelwert abweichen. Zur Verdeutlichung zeigt Abb. 5-2 den spezifischen hydraulischen Widerstand für im Zuge dieser Arbeit untersuchten ausschließlich partikulären Foulingschichten sowie deren gemeinsamen arithmetischen Mittelwert. Auf Grund der hohen Abweichung vom Mittelwert (Variationskoeffizient 59%) kann eine einfache lineare Beziehung zwischen Membranbeladung und hydraulischem Widerstand für die untersuchten Foulingschichten ausgeschlossen werden. Um die Ursache für die Abweichung festzustellen, sollen in den nachfolgenden Abschnitten neben der Membranbeladung weitere Parameter genauer betrachtet, und deren Einfluss auf den hydraulischen Widerstand kolloidal-partikulärer Foulingschichten bestimmt werden.

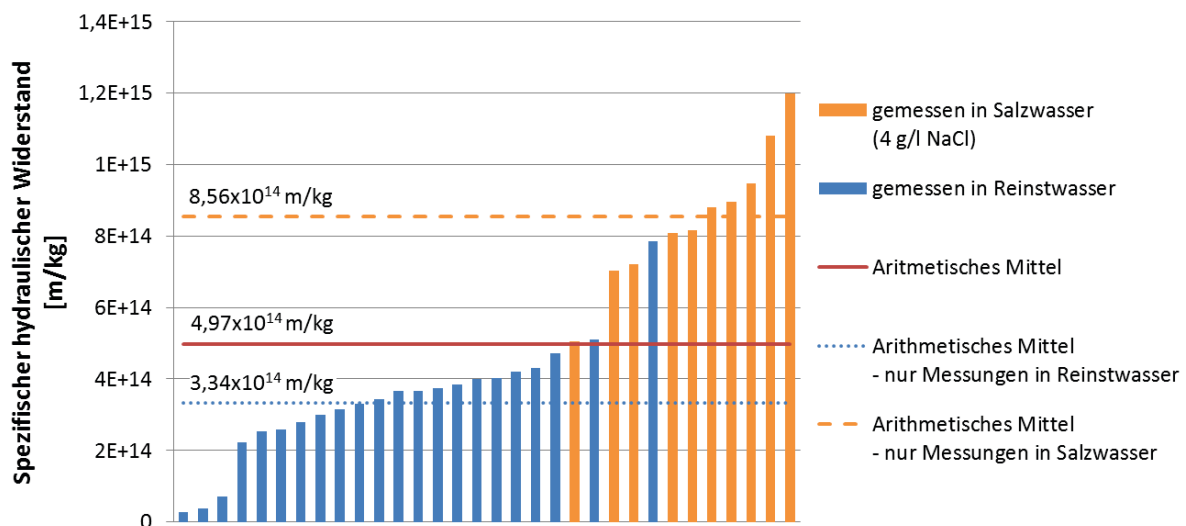
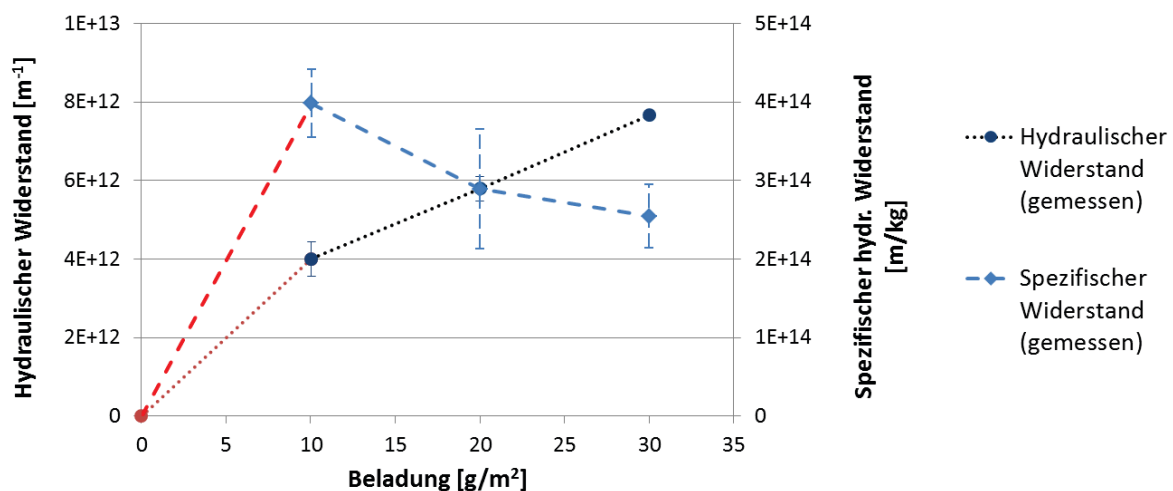


Abb. 5-2: Gemessene spezifische Widerstände partikulärer Deckschichten

### 5.1.1. Einfluss der Membranbeladung

Um die Beziehung zwischen Membranbeladung und hydraulischem Widerstand genauer zu untersuchen, wurden Filtrationsversuche durchgeführt, bei denen die Beladung einer NF-

Membran mit Polystyrolpartikeln (28 nm) in drei gleichmäßigen Schritten von 0 auf 30 g/m<sup>2</sup> gesteigert und die entsprechende Änderung des hydraulischen Widerstands der Deckschicht gemessen wurde. Um Störeinflüsse durch CP ausschließen zu können, wurden die Anfiltration der Partikel sowie alle Messungen mit Reinstwasser durchgeführt. Die in Abb. 5-3 dargestellten Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigen bei geringen Beladungswerten einen überproportionalen Anstieg des hydraulischen Widerstandes und einen stark erhöhten spezifischen Widerstand. Dieser Effekt wurde bereits in zahlreichen Studien nachgewiesen, jedoch meist nicht weitergehend beschrieben (Mendret 2009, Park 2008, Taheri 2013a, Yim 2000). So zeigten beispielsweise Park et al., dass der gemessene hydraulische Widerstand einer Partikeldeckschicht nahezu konstant blieb, während (hervorgerufen durch die Reduktion der Ionenstärke des Solventen) die Partikelbeladung einer im CF betriebenen UO-Membran deutlich abnahm (Park 2008). Folglich ist auch hier der spezifische Widerstand bei geringer Massenbeladung höher. Taheri et al. vermuten als Ursache für die Abnahme des spezifischen Widerstandes das zunehmende Auftreten von Unregelmäßigkeiten („Defekten“) in der Schichtstruktur, die die Porosität und damit den Widerstand der Deckschicht mit steigender Beladung der verwendeten UF-Membranen reduzieren (Taheri 2013a). Mendret et al. erklärten den gemessenen überproportionalen Anstieg des Widerstandes, der bei der DE-Filtration einer Suspension von Bentonitpartikeln bei geringen Beladungen auftrat, mit einer höheren Feststoffdichte und einer geringeren Kompressibilität der membranannenen Schichtbestandteile (Mendret 2009). Im vorliegenden Fall kann diese Erklärung auf Grund der nahezu ideal monodispersen Größenverteilung der verwendeten PS-Partikel jedoch weitestgehend ausgeschlossen werden.



**Abb. 5-3: Änderung des PS-Foulingsschichtwiderstandes mit zunehmender Membranbeladung**

Abb. 5-3 zeigt weiterhin, dass sich der spezifische Widerstand bei höheren Beladungswerten tendenziell einem konstanten Wert annähert. Dieser Effekt wird dadurch verursacht, dass der überproportionale Anstieg des gemessenen Schichtwiderstandes, der offensichtlich nur bei Beladungen <10 g/m<sup>2</sup> auftritt, mit zunehmender Gesamtbeladung immer weniger ins Gewicht fällt. Erwartungsgemäß bleibt der spezifische Widerstand bei Beladungen >10 g/m<sup>2</sup> nahezu konstant, wenn man den ermittelten Anstieg des Widerstandes jeweils nur auf die in dem entsprechenden Messzeitraum neu zugegebene Foulantmasse bezieht (vgl. Abb. 5-4).



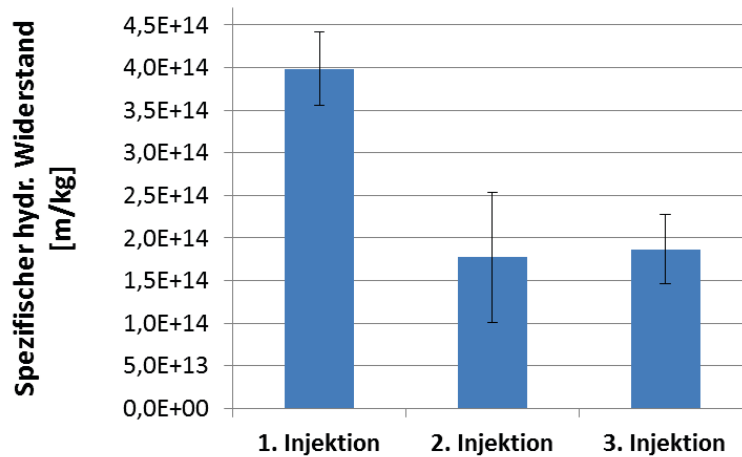


Abb. 5-4: Spezifischer Widerstand bezogen auf die jeweils injizierte Masse

In Abb. 5-5 wurde die lineare Regressionsgerade aus Abb. 5-3 bis zu einer Beladung von 0 extrapoliert. Der Schnittpunkt der Geraden mit der Ordinatenachse entspricht somit der Zunahme des hydraulischen Widerstandes, die eine andere Ursache haben muss, als es bei höheren Beladungswerten der Fall ist. Dieser Wert wird nachfolgend als Grundabweichung bezeichnet. Diese beträgt im vorliegenden Fall  $2,15 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ . Dieser Wert liegt im Bereich einer dichten Mikrofiltrationsmembran (vgl. Abb. 5-1) und erscheint daher im Vergleich zum intrinsischen Widerstand salzrückhaltender Membranen zunächst als wenig bedeutsam. Die sehr gute Abbildbarkeit der Messwerte durch die lineare Regression zeigt außerdem, dass die Anwendung von auf der Darcy-Beziehung beruhenden Modellen zur Beschreibung der dargestellten Beziehung grundsätzlich zulässig ist, wenn die Grundabweichung dabei entsprechend berücksichtigt wird.

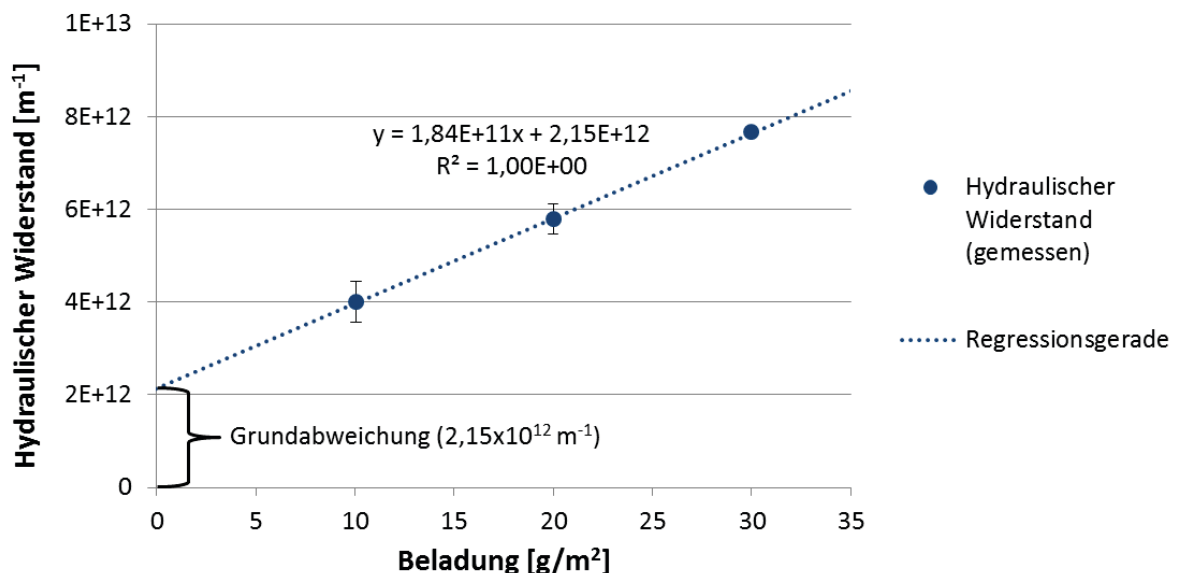


Abb. 5-5: Lineare Extrapolation des hydraulischen Widerstandes für niedrige Beladungen (NF270)

Eine mögliche Ursache für die Grundabweichung ist der Entzug von aktiver Membranfläche durch die unmittelbar an die Membran angrenzende Partikelschicht (vgl. Kapitel 3.2.4.1). Würde die im vorliegenden Fall gemessene Grundabweichung ausschließlich durch diesen Effekt hervorgerufen, müsste gemäß [3-74] 8,62% der ursprünglich aktiven Membranfläche

vollständig durch aufliegende Partikel inaktiviert werden. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass der durch Membraninaktivierung erzeugte Druckverlust gemäß Gleichung [3-74] absolut gesehen eine Funktion des jeweiligen Membranwiderstandes ist. Bei Verwendung einer UO-Membran mit einem Membranwiderstand von  $1 \times 10^{14} \text{ m}^{-1}$  hätte der vorliegende Inaktivierungsgrad<sup>1</sup> demnach eine weit höhere Grundabweichung von  $9,43 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$  zur Folge<sup>2</sup>.

Unter der Annahme ideal glatter Oberflächen ist (bei Filtration kugelförmiger Partikel) ein hoher Inaktivierungsgrad nur dann realistisch, wenn sich Partikel und/oder Membranoberfläche unter dem anliegenden Druck mechanisch verformen und sich somit deren Kontaktfläche vergrößert. Da die Materialhärte von gequollenem Polyamid gegenüber der von Polystyrol gering ist (Kern GmbH 2015), würde im vorliegenden Fall vermutlich vorwiegend die Membranoberfläche verformt. Die Kontaktfläche zwischen einer starren kugelförmigen Partikel und einer verformbaren Oberfläche stimmt in etwa mit der Mantelfläche eines Kugelsegmentes mit einer Höhe  $x_e$  überein, welche der Eindringtiefe der Kugel in die Oberfläche entspricht. Die Kontaktfläche ist dabei eine Funktion einer senkrecht zur Kontaktfläche einwirkenden Kraft,  $F_K$ , und der Härte der Oberfläche,  $H_M$ , (vgl. (DIN EN ISO 2039-1)):

$$\pi d_K x_e = \frac{F_K}{H_M} \quad [5-1]$$

Nimmt man an, dass ein Schnitt durch die unmittelbar an die Membranoberfläche angrenzende Monoschicht kugelförmiger Partikel auf Höhe des Partikelradius über der Membranoberfläche eine Flächenporosität von 0,09 (hexagonal dichteste Kreisgitterpackung (Leppmeier 1997)) aufweist, so beträgt die theoretische Eindringtiefe, die zu einer inaktivierten Fläche von 8,62% führt (für die hier verwendeten Partikel mit einem Durchmesser von 28 nm) 0,69 nm oder 2,46 % des Partikeldurchmessers.

Entsprechend der in Abb. 5-5 dargestellten Regressionsgleichung beträgt der Reibungsdruckverlust über eine Schicht aus monodispersen 28 nm PS-Partikeln bei einer Membranbeladung von  $10 \text{ g/m}^2$  22700 Pa. Unter Zugrundelegung der zuvor getroffenen Annahmen über die Partikelanordnung in der Monoschicht entspricht dies einer Kraft von  $1,54 \times 10^{-11} \text{ N}$ , die im Mittel auf eine Partikel der Monoschicht übertragen wird. Legt man für die entsprechend DIN EN ISO 2039-1 ermittelte Materialhärte von Polyamid (feuchter Zustand) einen Wert von mindestens 70 MPa zugrunde (Kern GmbH 2015), ist eine Kraft  $F_K$  von  $4,25 \times 10^{-9} \text{ N}$  notwendig, um eine Verformung zu verursachen, die der ermittelten Eindringtiefe entspricht. Die durch Stokes'sche-Reibung in der Deckschicht generierte Druckkraft ist demnach um mehr als den Faktor 270 zu gering, um als Ursache für die angenommene Verformung in Frage zu kommen.

Im kolloidalen Maßstab muss jedoch zusätzlich berücksichtigt werden, dass die Verformung an der Kontaktfläche zwischen einer Partikel und der einer Oberfläche maßgeblich von van-

---

<sup>1</sup> Der Inaktivierungsgrad bezeichnet nachfolgend den prozentualen Anteil der durch Fouling inaktivierten Membranfläche.

<sup>2</sup> Dieser Wert ist höher als der höchste im Rahmen dieser Studie (in Reinstwasser) gemessene hydraulische Widerstand einer reinen Partikelschicht.

der-Waals-Wechselwirkungen beeinflusst wird (Krupp 1966a, Krupp 1966b). Da v.d.W.-Kräfte ( $F_{vdW}$ ) stark entfernungsabhängig sind, muss zunächst unter Berücksichtigung der wirkenden elektrostatischen Abstoßungskräfte ermittelt werden, wie weit sich die Haftpartner einander annähern können. Die elektrostatische Abstoßungskraft, die zwischen einer Kugel und einer starren, ebenen Oberfläche wirkt, kann wie folgt abgeschätzt werden (Israelachvili 2011c):

$$F_{el} = \frac{d_{eff}}{\lambda_D} 32\pi\epsilon_0\epsilon_r (k_B T / e)^2 \tanh\left(\frac{z_i e \psi_1}{4k_B T}\right) \cdot \tanh\left(\frac{z_i e \psi_2}{4k_B T}\right) \exp\left(-\frac{h}{\lambda_D}\right) \quad [5-2]$$

Für den Fall Platte-Kugel entspricht der effektive Partikeldurchmesser  $d_{eff}$  dem Partikeldurchmesser  $d_p$  (Nahrstedt 1998). Unter Verwendung der gemessenen Zeta-Potentiale als Näherungswert für die elektrochemischen Potentiale  $\psi_1$  und  $\psi_2$  der beiden betreffenden Oberflächen, sowie einem Wert von 78,3 für die relative Permittivität von Wasser bei 25°C (Robinson 2002), ergibt sich mit einem hypothetischen Kontaktabstand  $h = 0$  eine elektrostatische Abstoßungskraft von  $2,26 \times 10^{-13} \text{ N}^{(1)}$ . Da dieser Schätzwert deutlich unterhalb der auf die Partikel wirkenden hydrodynamischen Kraft liegt, kann davon ausgegangen werden, dass der Abstand der beiden Haftpartner einen minimalen Wert erreicht. Für diesen Berührungsabstand  $h_0$  wird häufig ein Wert von 4 Å oder 0,4 nm angenommen<sup>2</sup> (Krupp 1967). Für den Fall ideal glatter Oberflächen lässt sich nun die v.d.W.-Kraft, die zwischen einer Kugel und einer starren, ebenen Oberfläche wirkt, durch die folgende Gleichung mit  $d_{eff} = d_p$  abschätzen (Israelachvili 2011d):

$$F_{vdW} = \frac{A_{132} d_{eff}}{12h^2} \quad [5-3]$$

Mit  $h = h_0$  ergibt sich hieraus für den vorliegenden Fall eine Haftkraft von  $1,64 \times 10^{-10} \text{ N}$ . Hierbei wurde für die Hamakerkonstante,  $A_{132}$ , ein Wert von  $1,13 \times 10^{-20} \text{ J}$  veranschlagt<sup>3</sup>. Der ermittelte Wert liegt unterhalb der zuvor für die Verformungsarbeit notwendigen Kraft von  $4,25 \times 10^{-9} \text{ N}$ , jedoch deutlich oberhalb der durch die Partikeldeckschicht aufgeprägten Druckkraft. Die Inaktivierung von Membranfläche durch eine von anhaftenden Partikeln verursachte Verformung erscheint demnach nicht als plausible Erklärung für die ermittelte Grundabweichung. Allerdings gehen die zuvor dargestellten Überlegungen von der Annahme ideal glatter Oberflächen aus. Bei den hier verwendeten Polymermembranen ist jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit eine gewisse Oberflächenrauheit vorhanden. Diese Rauheit kann dazu führen, dass die Inaktivierung der Membranoberfläche durch aufliegende Partikel ggf. auch ohne den Einfluss der Verformung ein relevantes Ausmaß annehmen kann. Ein solcher von der Oberflächenverformung unabhängiger Inaktivierungsprozess, der hauptsächlich auf v.d.W.-Wechselwirkungen beruht, erklärt auch, warum die inaktivierte Membranfläche nicht

<sup>1</sup> In salzfreiem Wasser ist die zu erwartende Debye-Länge immer wesentlich größer als der Kontaktabstand zwischen den Haftpartnern. Unter diesen Umständen ist die Aussagekraft von Gleichung [5-2] begrenzt und darf nur als ungefähre Schätzwert betrachtet werden.

<sup>2</sup> Andere Quellen verweisen in wässriger Umgebung auf einen minimalen Kontaktabstand von 1 nm, was in etwa dem zweifachen Durchmesser eines hydratisierten Ions bzw. der zweifachen Ausdehnung der Sternschicht eines immigrierten Kolloids entspricht (Gimbel 1984).

<sup>3</sup> Entspricht der Interaktionsenergie zwischen zwei PS-Oberflächen in Wasser (Israelachvili 2011a).

mit dem hydraulischen Reibungswiderstand ansteigt. Diese Hypothese wird in Kapitel 5.1.2 weiter diskutiert.

#### 5.1.1.1. Vergleich mit Modellvorhersagen

Zur Beschreibung des hydraulischen Widerstandes kolloidaler Foulingschichten werden oft die in Kapitel 3.2.2 beschriebenen (teil)empirischen Modelle eingesetzt. Wendet man diese Modelle auf den in Kapitel 5.1.1 geschilderten Fall an, ergibt sich unter Annahme einer einheitlichen Schichtporosität von  $\varepsilon_{eff} = 36\%$  (zufällig dichteste Kugelpackung) sowie unter Berücksichtigung der ermittelten Grundabweichung von  $2,15 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$  das in Abb. 5-6 dargestellte Ergebnis. Wie man sieht, weichen die Vorhersagen im Schnitt um mehr als das 10-fache (das 16,3-fache im Falle der KCG) von den gemessenen Werten ab<sup>1</sup>. Eine ähnliche Abweichung wurde z.B. auch von Faibish et al. festgestellt (Faibish 1998).

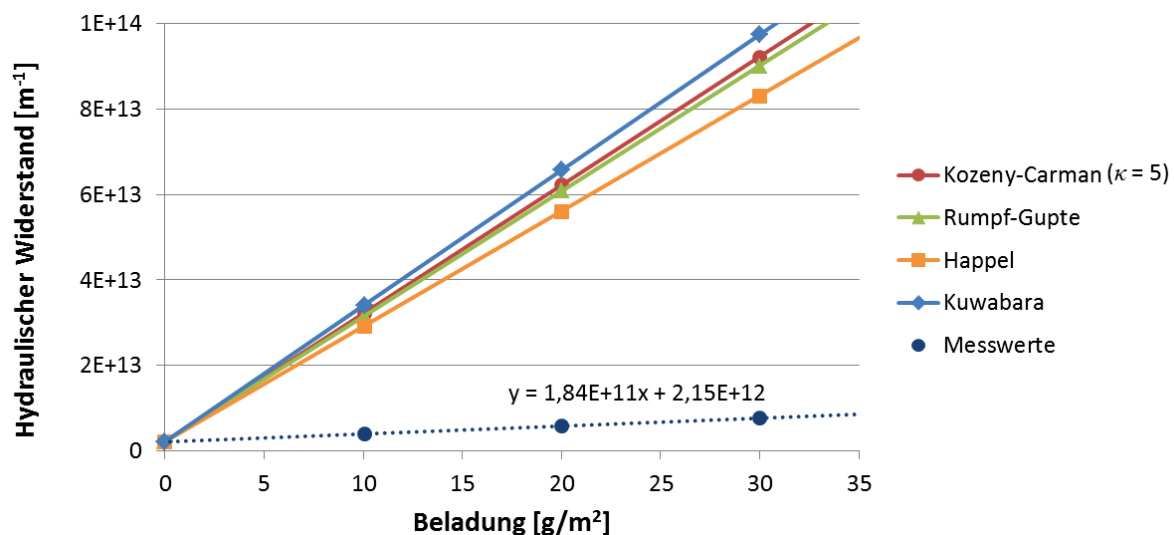


Abb. 5-6: Vergleich der gemessenen Werte mit den Modellvorhersagen ( $\varepsilon_F = 36\%$ )

Eine naheliegende Vermutung, die diese Diskrepanz erklärt, ist, dass die angenommene Porosität mit 36% für den vorliegenden Anwendungsfall zu niedrig gewählt wurde. Mit der Porosität als Anpassungsgröße ergibt sich ein Wert von  $\sim 70\%$ , der nötig ist, um die gemessenen Werte korrekt durch die KCG abzubilden<sup>2</sup>. Da Porositäten in dieser Höhe für kolloidale Schichten durchaus angegeben wurden (Faibish 1998, Hieke 2009, McDonogh 1998, Schäfer 2010, Zaidi 2005), muss weiterhin überprüft werden, in wie weit die Annahme einer 70%igen Porosität im vorliegenden Fall gerechtfertigt ist.

Hierzu wurde eine auf der Theorie von Derjaguin, Landau, Verwey und Overbeek (DLVO-Theorie) basierende Abschätzung der maximal zu erwartenden Porosität der Deckschicht durchgeführt (Derjaguin 1941, Verwey 1948). Dieser Abschätzung liegt die Annahme zu Grunde, dass jedes Partikel in der Deckschicht von einer elektrostatischen Exklusionszone umgeben ist, in die kein benachbartes Partikel eindringen kann (McDonogh 1998). Die Ausdehnung dieser Zone ergibt sich aus der Bilanzierung der kombinierten DLVO-

<sup>1</sup> Die Vorhersagen der Brinkman Beziehung [3-42] liegen außerhalb des dargestellten Größenbereichs.

<sup>2</sup> Auf Grund ihres mechanistischen Charakters und ihrer breiten Anwendung im Bereich der Membranfiltration wird die KCG nachfolgend als Referenzmodell für vergleichende Betrachtungen verwendet.

Wechselwirkungskraft,  $F_{DLVO}$ , und der auf eine Partikel wirkenden Stokes'schen-Reibungskraft<sup>1</sup>,  $F_{St}$ .

Entsprechend der DLVO-Theorie ergibt sich  $F_{DLVO}$  aus der Überlagerung der abstoßenden elektrostatischen Kräfte,  $F_{el}$ , und anziehenden Dispersionskräfte,  $F_{vdW}$ , die zwischen zwei benachbarten Oberflächen wirken. Unter Einbeziehung der Derjaguin-Näherung (Derjaguin 1992) ergeben sich  $F_{el}^{**}$  und  $F_{vdW}^{**}$  für zwei benachbarte kugelförmige Partikel 1 und 2 aus den Gleichungen [5-2] und [5-3] mit

$$d_{eff}^{**} = \frac{d_{p1} \cdot d_{p2}}{d_{p1} + d_{p2}} \quad [5-4]$$

$F_{St}$  lässt sich für stabile, also isoliert vorliegende, Partikel durch Gleichung [3-59] abschätzen<sup>2</sup>.

Geht man davon aus, dass die auf eine Partikel wirkende Reibungskraft in Strömungsrichtung (verlustfrei) durch elektromagnetische Kraftübertragung auf angrenzende Partikel übertragen wird, so ist anzunehmen, dass die Kontaktabstände zwischen den Partikeln mit ansteigender Schichttiefe zunehmend komprimiert werden. Dadurch sinkt die Porosität der Deckschicht in Richtung der Membran bis eine maximale Packungsdichte erreicht ist. Nimmt man für die, in Strömungsrichtung, erste Schicht mit dieser maximalen Packungsdichte (vgl. Schicht „0“ in Abb. 5-7), eine Porosität von 36% an, so lässt sich bei bekannter Partikelgrößenverteilung die Partikelzahl für eine Partikelmonoschicht an dieser Schichtposition leicht anhand der Geometrie der Filtrationszelle berechnen.

Die Anzahl der Partikel,  $Z_p$ , die nötig ist um die Abstoßungskräfte zwischen zwei Partikeln in der Schicht vollständig durch die Summe ihrer Reibungskräfte zu überwinden, ergibt sich aus

$$Z_p = \frac{F_{p,St}}{F_{p,DLVO}} \quad [5-5]$$

$Z_p$  entspricht somit ebenfalls der theoretischen Anzahl an Subschichten<sup>3</sup> mit gleicher Partikelzahl innerhalb von denen ein einheitliches Verhältnis der Oberflächenkräfte herrscht.

<sup>1</sup> Weitere Einflussgrößen wie z.B. entropische Kräfte, Hydratationseffekte, hydrophobe Wechselwirkungen, sterische Wechselwirkungen, etc. werden im Rahmen dieser Näherung zunächst vernachlässigt.

<sup>2</sup> Bei dieser Abschätzung wird der Einfluss benachbarter Partikel auf den Reibungsdruckverlust nicht berücksichtigt. Die Gültigkeit dieser Annahme ist später zu prüfen.

<sup>3</sup> Das Präfix "Sub" deutet in diesem Zusammenhang darauf hin, dass es sich um Untereinheiten des elastischen Schichtbestandteil handelt.

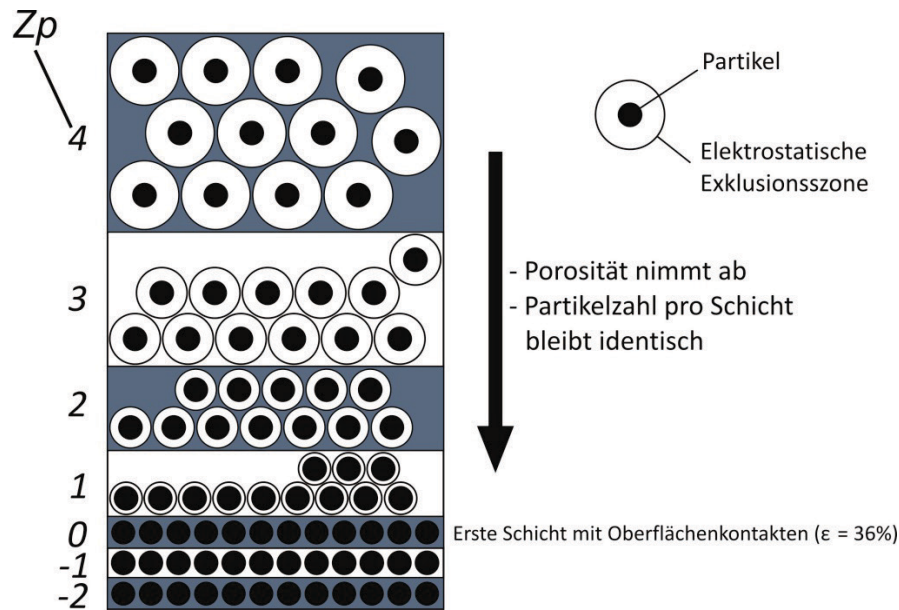


Abb. 5-7: Modell des Schichtaufbaus

Die auf den effektiven Partikelradius normierte Wechselwirkungskraft  $F_{DLVO}$  liefert für PS-Partikel den in Abbildung Abb. 5-8 dargestellte Kurvenverlauf. Für die Berechnung wurde der Datensatz aus Tab. 5-1 zu Grunde gelegt.

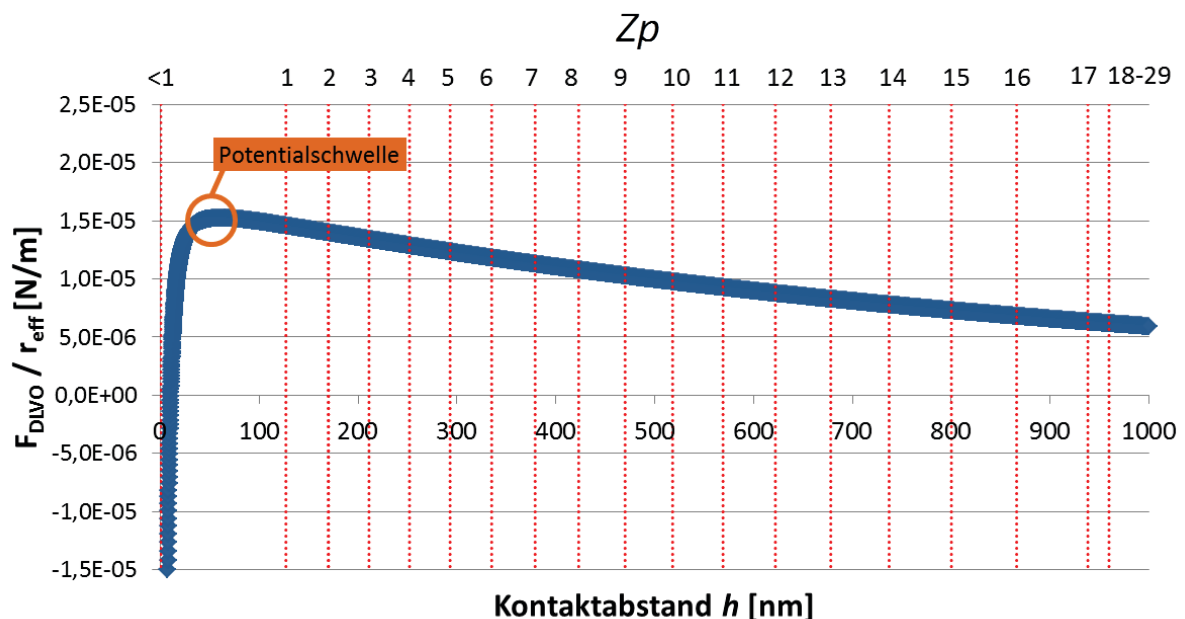


Abb. 5-8: Auf den effektiven Partikelradius  $r_{eff}$  bezogene Wechselwirkungskraft  $F_{DLVO}$  zwischen zwei kugelförmigen Partikeln (nach der DLVO-Theorie, für Reinstwasser). Rote Trennlinien markieren die maximale Ausdehnung der elektrostatischen Exklusionssonen von der jedes Partikel in der jeweiligen Subschicht umgeben ist.

Der Kurvenverlauf zeigt die, für Reinstwasser zu erwartenden, weitreichenden Wechselwirkungskräfte und eine verhältnismäßig niedrige Potentialschwelle bei einem Kontaktabstand von ca. 61 nm. Zur Überwindung der Potentialschwelle ist das 29fache der auf eine einzelne Partikel bei einem Flux von 50 LMH wirkenden Reibungskraft notwendig ( $Z_p = 29$ ). Aus der zuvor dargestellten Überlegung ergibt sich somit, dass oberhalb der ersten

vollständig komprimierten Schicht ( $Z_p = 0$  in Abb. 5-7) 29 Partikelschichten existieren, die auf Grund ihrer (elektrostatischen) Kompressibilität nachfolgend gemeinsam als elastischer Schichtbestandteil bezeichnet werden. In Abb. 5-8 ist jeder dieser 29 Subschichten eine rote Linie zugeordnet. Der Schnittpunkt dieser Linie mit der X-Achse entspricht dem in der jeweiligen Schicht vorherrschenden Kontaktabstand.

**Tab. 5-1: Datensatz für die Berechnung der Abb. 5-8**

Parameter	Wert	Quelle
$\psi_1; \psi_2 (= \zeta_{PS(28nm)})$	-45,76 mV	Tab. 4-6
$A_{132}$ (PS in Wasser)	$1,13 \times 10^{-20}$ J	(Israelachvili 2011a)
$I_0$ (Reines Wasser, 25°C)	$1,004 \times 10^{-4}$ mol/m <sup>3</sup>	(Sigg 1989)
$z$	1	
$\epsilon_r$ (25°C)	78,3	(Robinson 2002)
$T$	298,15 K	

Für alle Subschichten des elastischen Schichtbestandteils mit  $d_p \ll h$  sind Porositäten von nahezu 1 anzunehmen<sup>1</sup>. Die in diesen Schichten enthaltene Kolloidmenge trägt demnach in deutlich geringerem Umfang zum hydraulischen Gesamtwiderstand der Deckschicht bei, als die in den dicht gepackten Schichten mit  $Z_p < 1$  enthaltene Menge. Wegen  $A_s(\epsilon \rightarrow 1) \approx 1$  rechtfertigt dieses Ergebnis ebenso, dass der Einfluss benachbarter Teilchen im Rahmen dieser Abschätzung vernachlässigt wurde<sup>2</sup>.

Bezüglich der Auswertung der in Kapitel 5.1.1 dargestellten Messergebnisse ( $dp = 28$  nm) bedeutet diese Abschätzung, dass unter den gegebenen Messbedingungen der elastische Schichtbestandteil (bei der niedrigsten geprüften Massenbeladung von 10 g/m<sup>2</sup>) maximal 5,5% der gesamten Schichtmasse ausmacht. Die ermittelte Diskrepanz zwischen den Modellvorhersagen und den gemessenen Werten ist daher vermutlich nicht allein durch den Porositätsanstieg durch elektrostatische Abstoßungskräfte zu erklären.

Bei den bisherigen Abschätzungen wurde der Einfluss weitreichender Hydratisierungseffekte vernachlässigt, die in wässriger Umgebung die Kontaktabstände zusätzlich beeinflussen (Churaev 2003, 2004, van Oss 2004). Hydrathüllen, oder andere bisher nicht betrachtete sterische Abstoßungseffekte, kommen jedoch vermutlich nur dann als Ursache für einen erhöhten Kontaktabstand zwischen den Partikeln des fixierten Schichtbestandteils in Frage, wenn diese als unbewegliche und undurchdringliche Schichten betrachtet werden, die den Partikeln inhärent anhaften<sup>3</sup>. Andernfalls würde die thermische Verschiebung der Teilchen innerhalb der Abstoßungsschichten unter der Wirkung der gerichteten Reibungskräfte, die

<sup>1</sup> Für Schichten, die aus Partikeln mit  $d_p = 28$  nm aufgebaut sind, betrifft dies die deutliche Mehrzahl der Subschichten.

<sup>2</sup> Dies gilt für Partikel mit einem Durchmesser von 28 nm.

<sup>3</sup> Sterische Wechselwirkungen sind demnach (modelltechnisch) im vorliegenden Fall wie ein vergrößerter Partikeldurchmesser zu beschreiben. Die Schichtporosität bleibt unverändert.

dauerhaft auf die Partikel der fixierten Schicht wirken, früher oder später zu einem durch v.d.W.-Anziehung vermittelten Oberflächenkontakt führen. Im vorliegenden Fall müssten sterische Effekte den Kontaktabstand zwischen den Partikeln im fixierten Schichtbestandteil um mehr als 80 nm erhöhen, um die Abweichungen der Modellvorhersagen zu erklären. Dieser hohe Wert ist in Anbetracht des Partikeldurchmessers von 28 nm eher unwahrscheinlich. Die Erhöhung des Kontaktabstandes durch sterische und/oder elektrostatische Wechselwirkungen kann somit als alleinige Ursache für den niedrigen gemessenen hydraulischen Widerstand nahezu ausgeschlossen werden. Die für den niedrigen Schichtwiderstand möglicherweise ursächliche erhöhte Schichtporosität lässt sich jedoch auch durch eine allgemein niedrige Packungsdichte der (asymmetrisch aufgebauten) Schicht erklären, wie diese beispielsweise bei der Filtration von Partikelagglomeraten zu erwarten ist. Da die wässrigen Dispersionen der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Partikelstandards auch bei hohen Partikelkonzentrationen eine hervorragende Stabilität (vgl. Kapitel 4.3.3.3) besitzen, sind Agglomerationseffekte außerhalb der Foulingschicht im vorliegenden Fall jedoch wenig wahrscheinlich. Entsprechend der von Nirschl et al. durchgeführten Studien, führt die Filtration stabiler Dispersionen zur Bildung kompakter Schichtstrukturen mit niedriger Porosität und homogener Porengrößenverteilung (Nirschl 2005). Dieses Phänomen ist durch die zeitabhängige Ausbildung von Haftkräften während der Deckschichtbildung zu erklären nach der sich Haftkräfte erst ausbilden können, wenn die jeweiligen Haftpartner innerhalb der Schicht eine stationäre Anordnung (stabile Lage) eingenommen haben (keine Haftung beim ersten Kontakt; vgl. Kapitel 5.1.3). Bei einer derartigen (stabilen) Partikelanordnung ist die Entstehung einer Deckschicht mit einer Porosität von annähernd 70% (wie diese als Erklärung für den niedrigen Schichtwiderstand notwendig ist) wenig realistisch. Unter Zugrundelegung einer kubisch primitiven Kugelpackung (Koordinationszahl: 6) mit einer Porosität von 47,6% (bei Kontaktabstand  $d_A = 0$ ) <sup>(1)</sup> lässt sich der theoretische Kontaktabstand, der notwendig wäre um eine beliebige Schichtporosität  $\varepsilon_F$  zu erzeugen wie folgt bestimmen:

$$d_A = \sqrt[3]{\frac{\pi d_K^3}{6(1 - \varepsilon_F)}} - d_K \quad [5-6]$$

Für die Erzeugung einer Schicht mit einer theoretischen Porosität von 70% ergibt sich für den beschriebenen Fall ein Kontaktabstand von 5,9 nm oder 1/5 des Partikeldurchmessers. Da das zuvor dargestellte Modell für den überwiegenden Teil der Deckschicht Kontaktabstände vorhersagt, die deutlich unterhalb von diesem Wert liegen, muss angezweifelt werden ob, die angewendeten Modelle den abgebildeten Sachverhalt ausreichend genau beschreiben.

### 5.1.2. Einfluss von Partikelgröße und Dispersitätsgrad

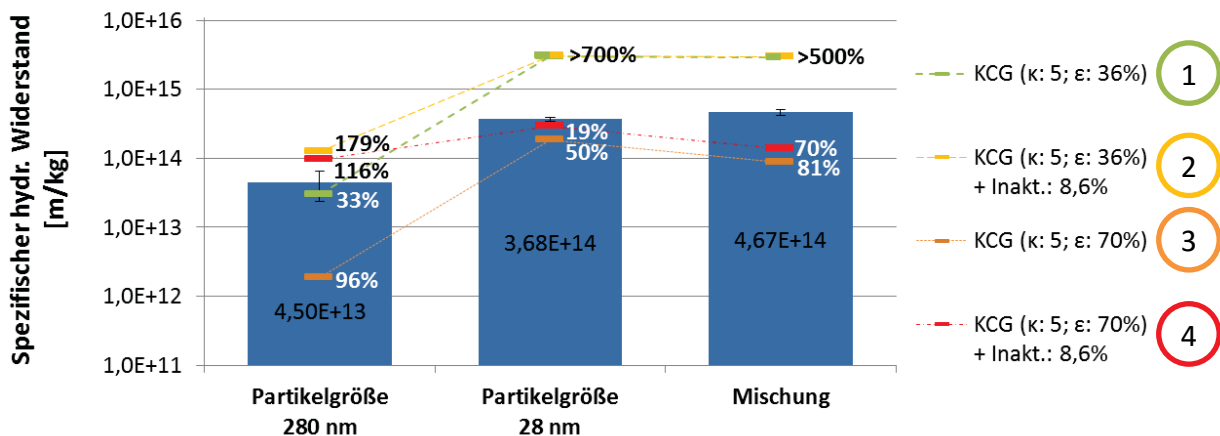
Unter Zugrundelegung der in Kapitel 5.1.1 getroffenen Annahmen ist die hypothetische Eindringtiefe (~inaktivierte Fläche) gemäß [5-1] eine lineare Funktion der wirkenden Kontaktkraft  $F_K$ . Diese wird zum überwiegenden Teil von v.d.W.-Wechselwirkungen bestimmt, deren Ausmaß entsprechend [5-3] proportional zur effektiven Partikelgröße ist.

---

<sup>1</sup> Praktisch ist eine derart hohe Porosität vermutlich nicht erreichbar. Entsprechend Song et al. beträgt die maximale Porosität einer Packung aus zufällig angeordneten Kugeln 45% (Song 2008).



Demnach sollte (mit  $d_{eff} = d_K$ ) die Membranfläche, die durch das teilweise Eindringen kugelförmiger Partikel in die Membranoberfläche inaktiviert wird, unabhängig von der Partikelgröße ungefähr dem empirisch ermittelten Wert von 8,62% der potentiell zur Verfügung stehenden Membranfläche entsprechen<sup>1</sup>. Um diese Hypothese zu überprüfen wurden die beiden verwendeten Polystyrol (PS) Partikelgrößenstandards (28 nm; 280 nm) in Reinstwasser an einer NF-Membran anfiltriert, um streng monodisperse Foulingschichten zu erzeugen. Zusätzlich wurde der spezifische Widerstand einer gemischten (bidispersen) Schicht ermittelt, die beide Partikelgrößen enthält. Bei dieser gemischten Schicht entspricht die Massenbeladung der Summe der Beladungen, die in den beiden separat durchgeführten Messungen eingesetzt wurde. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 5-9 dargestellt<sup>2</sup>.



**Abb. 5-9: Spezifische Widerstände von PS-Partikelgrößenstandards – Vergleich mit Modellvorhersagen<sup>3</sup>**

Um zu überprüfen, ob der Einfluss der Partikelgröße in den zuvor beschriebenen Widerstandsmodellen hinreichend berücksichtigt wird, wurden für die drei in Abb. 5-9 dargestellten Fälle Modellvorhersagen repräsentativ mittels der KCG bestimmt. Im kolloidalen Größenbereich wurde die Gültigkeit der KCG, sowie der für gewöhnlich für makromolekulare Partikelschichten angewandten numerischen Faktoren, u.a. von Thies-Weesie und Philipse bestätigt (Thies-Weesie 1994). Diese wiesen auch darauf hin, dass bei der Anwendung der KCG auf bidisperse Kolloidschichten, der Einfluss der Partikelgrößenverteilung hinreichend genau durch die entsprechende Änderung der spezifischen Oberfläche berücksichtigt wird. Im vorliegenden Fall konnte der (in die KCG einzusetzende) charakteristische Partikeldurchmesser  $d_{32}$  für die Partikelgrößenmischung

<sup>1</sup> Diese Annahme gilt, solange die Anordnung der Partikel in der unmittelbar an die Membranoberfläche angrenzenden Partikelmonoschicht für alle monodispersen Schichten kugelförmiger Partikel identisch, die Materialhärte unabhängig von der Eindringtiefe und der innerhalb der Deckschicht übertragene Reibungsdruck groß genug ist, um die elektrostatischen Abstoßungskräfte, die zwischen Membranoberfläche und Partikel wirken, zu überwinden.

<sup>2</sup> Der angezeigte Fehlerbalken entspricht dem Vertrauensbereich des arithmetischen Mittels der durchgeführten Messungen  $\bar{X}$ . Er ergibt sich aus der Standardabweichung des Einzelmesswertes gemäß  $\bar{X} - t \cdot \sigma(x) / \sqrt{N} \leq E(Y) \leq \bar{X} + t \cdot \sigma(x) / \sqrt{N}$ .

<sup>3</sup> Für den Fall der Mischung wurden für die Berechnungen, statt der in der Legende angegebenen Porositäten, die entsprechenden Werte für bidisperse Schichten gemäß [3-53] verwendet.

mit hoher Genauigkeit aus den gegebenen Partikelgrößen und den entsprechenden Massenanteilen ermittelt werden.

Um zu überprüfen, ob die in Kapitel 5.1.1 dargestellten Überlegungen auch für andere Partikelgrößen zutreffen, wurden weiterhin die entsprechenden Berechnungen unter Annahme einer maximalen Porosität von 36% oder 70% sowie wahlweise unter Berücksichtigung der in Kapitel 5.1.1 (für 28 nm Partikel) ermittelten Grundabweichung von 8,6% durchgeführt. Da die Porosität einer bidispersen Schicht, unter ansonsten gleichen Bedingungen, niedriger ausfällt als bei einer monodispersen Schicht (Dueck 2007, McDonogh 1998), wurde die Schichtporosität außerdem gemäß [3-53] an das Partikelgrößenverhältnis der Mischung angepasst. Zur Veranschaulichung der Genauigkeit ist den jeweiligen Vorhersagen die Abweichung in Prozent des entsprechenden Messwertes zugeordnet.

Wie auf Grund der in Kapitel 5.1.1 dargestellten Ergebnisse zu erwarten war, zeigt sich, auch bei wiederholter Messung, dass Modell 4 (vgl. Abb. 5-9) für den Fall einer monodispersen Deckschicht aus 28 nm das zutreffendste Ergebnis liefert. Als Ursache für die verbleibende, geringfügige Abweichung zwischen Modellvorhersage und gemessenem Wert kommen verschiedene Erklärungen in Frage. So ist (insbesondere in Anbetracht der festgestellten Variation des Membranwiderstandes) davon auszugehen, dass Oberflächenmorphologie und Porenverteilung für die unterschiedlichen Membranproben in gewissen Grenzen variiert. Die Annahme eines einheitlichen Inaktivierungsgrades muss daher zu einem Fehler führen, der jedoch für die weiteren Überlegungen vernachlässigt werden kann. Zudem handelt es sich bei der Grundabweichung um einen absoluten Wert, der nach seiner vollständigen Ausprägung nicht länger von der Membranbeladung abhängig ist. Daher sinkt der prozentuale Anteil der Unsicherheit, der durch einen fehlerbehafteten Inaktivierungsgrad generiert wird, je höher der gemessene Widerstand der Deckschicht ausfällt. Außerdem muss als Fehlerquelle in Betracht gezogen werden, dass die Schichtbildung bei den in Abb. 5-9 dargestellten Versuchen durch eine einzige Partikelzugabe erfolgte, während die in Unterkapitel 5.1.1 beschriebenen Schichten schrittweise anfiltrierte wurden. Zeitabhängige Agglomerations- und Verdichtungseffekte können so zu einem leicht abweichenden Schichtaufbau führen, der durch die empirisch ermittelte Porosität von 70% unzureichend beschrieben wird. Dieser Effekt wird in Kapitel 5.1.4 ausführlicher beschrieben.

Bei der bidispersen Deckschicht liefert Modell 4 ebenfalls das zutreffendste Vorhersageergebnis. Die dennoch deutliche Abweichung der Modellvorhersage (70% des Messwertes) kann, auf Grund ihrer Höhe, in diesem Fall jedoch vermutlich nicht allein durch den Einfluss einer falsch veranschlagten Grundabweichung oder die Unterschiede im Schichtbildungsmodus erklärt werden. Wahrscheinlicher ist, dass der Einfluss der Dispersität auf die widerstandbestimmende Porenstruktur der bidispersen Kolloidschicht durch die verwendete Anpassungsgröße<sup>1</sup> nicht korrekt abgebildet wird. So hängt die mittels [3-53] berechnete Porosität der bidispersen Schicht maßgeblich davon ab welchen Porositätswert man für eine ausschließlich aus der kleineren Partikelgröße gebildete Schicht veranschlagt. Der hierfür im vorliegenden Fall angenommene (empirisch ermittelte) Wert von 70% hat sich entsprechend der Überlegungen in Kapitel 5.1.1.1 jedoch als unrealistisch hoch erwiesen. Es besteht daher die Möglichkeit, dass die eingesetzte Porositätsfunktion auf Grund eines falsch veranschlagten Porositätswertes zu einem fehlerhaften Ergebnis führt.

---

<sup>1</sup> Anpassung der Porosität gemäß [3-53].

Da keine näheren Informationen zur tatsächlichen Porenstruktur der untersuchten bidispersen Deckschichten vorliegen<sup>1</sup>, ist eine konkretere Aussage zur Ursache der Vorhersageabweichung nicht möglich.

Für Schichten, die gänzlich aus größeren (280 nm) Partikeln bestehen, liefert Modell 4 (vgl. Abb. 5-9) stark positiv abweichende Ergebnisse. Auf Grund des verhältnismäßig geringen Widerstandes dieses Schichttyps ist das Ergebnis stark von der angesetzten Grundabweichung abhängig. Verzichtet man auf die Berücksichtigung der Grundabweichung (Modell 3 in Abb. 5-9), führt dies zu einer stark negativ abweichenden Vorhersage. Dieser Umstand zeigt, dass der für 28 nm Partikel empirisch ermittelte Wert für die Grundabweichung nicht auf andere Partikelgrößen übertragen werden kann. Im vorliegenden Fall fällt die Grundabweichung für 280 nm Partikel offensichtlich deutlich geringer aus, als bei den kleineren 28 nm Partikeln. Eine mögliche Erklärung für dieses Phänomen ist, dass die Grundabweichung neben dem für jede Membranprobe individuell bestimmten Membranwiderstand zusätzlich von der Oberflächenmorphologie der betreffenden Membran bestimmt wird. Laut Tang beträgt die Oberflächenrauheit (quadratischer Mittelrauwert) für die verwendete Membran NF270  $9,0(\pm 4,2)$  nm (Tang 2007). Weitere Quellen geben für Polypiperazinamid TFC Nanofiltrationsmembranen einen von der angewandten Polymerisationszeit abhängigen Wert von ca. 20 nm an (Li 2009, Misdan 2015, Ooi 2012). Basierend auf diesen Angaben sind die kleineren 28 nm Partikel vermutlich deutlich eher in der Lage (zumindest partiell) in die Unebenheiten der Oberfläche einzudringen. Auf Grund der somit erhöhten Kontaktfläche zwischen Partikeln und Membranoberfläche sind abstandsabhängige Adhäsionskräfte stark ausgeprägt (Petean 2015, Tabor 1977). Größere Partikel stehen dagegen nur mit den exponierten Punkten der Membranoberfläche in Kontakt und tragen somit deutlich weniger zur Oberflächeninaktivierung bei<sup>2</sup>. Dieser Vorgang wird durch das sogenannte "valley clogging" verstärkt, nach dem sich Partikel bevorzugt an den Stellen der Membranoberfläche anlagern, die einen besonders niedrigen hydraulischen Widerstand besitzen (z.B. Vertiefungen) (Vrijenhoek 2001).

Die in Abb. 5-9 dargestellten Ergebnisse zeigen weiter, dass Modellfall 1 (Porosität 36%; Grundabweichung = 0) den gemessenen hydraulischen Widerstand einer Schicht von 280 nm Partikeln, im Rahmen des messtypischen Vertrauensbereiches, mit genügender Genauigkeit abbildet, während die Annahme einer Porosität von 70% und einer Grundabweichung von ebenfalls 0% (Modellfall 3), welche bei 28 nm Partikeln gute Ergebnisse liefert, hier zu zu niedrigen Vorhersagen führt. Auf Grund der sehr ähnlichen physikochemischen Eigenschaften der beiden Partikelstandards ist dieser Unterschied nicht ad hoc verständlich. Es liegt nahe, dass ein bisher nicht berücksichtigter Mechanismus existiert, der die Porosität kolloidaler Schichten ausschließlich bei kleinen Partikelgrößen erhöht und/oder die Durchlässigkeit von Schichten mit sehr geringen Porendurchmessern verbessert. Einige mögliche Mechanismen werden in Kapitel 6 beschrieben.

---

<sup>1</sup> An Hand der durchgeführten SEM-Untersuchungen war eine Aufklärung der Porenstruktur nicht möglich.

<sup>2</sup> Dies gilt nur für Materialien, bei denen die wirksamen Adhäsionskräfte nicht ausreichen, um die Oberflächenrauheit durch Materialverformung zu nivellieren (Tabor 1977).

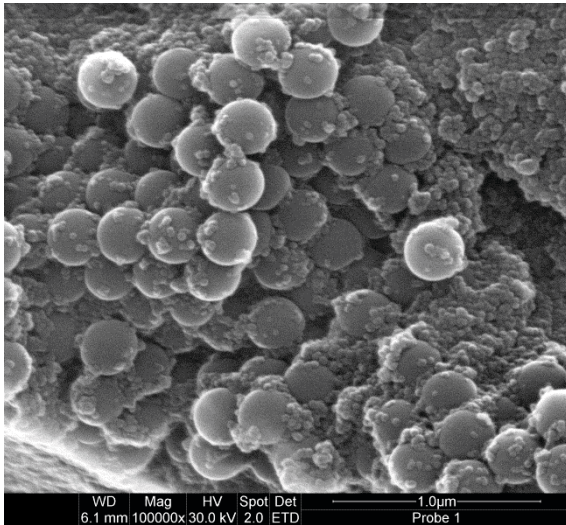
### 5.1.3. Einfluss der Partikelanordnung bei bidispersen Deckschichten

In Kapitel 5.1.2 wurde die Annahme getroffen, dass sich der Einfluss der Polydispersität auf den hydraulischen Schichtwiderstand durch die Berücksichtigung der Änderung der spezifischen Oberfläche hinreichend beschreiben lässt. Diese Annahme konnte durch zutreffende Vorhersagen des entsprechend angepassten Widerstandmodells (KCG) bestätigt werden.

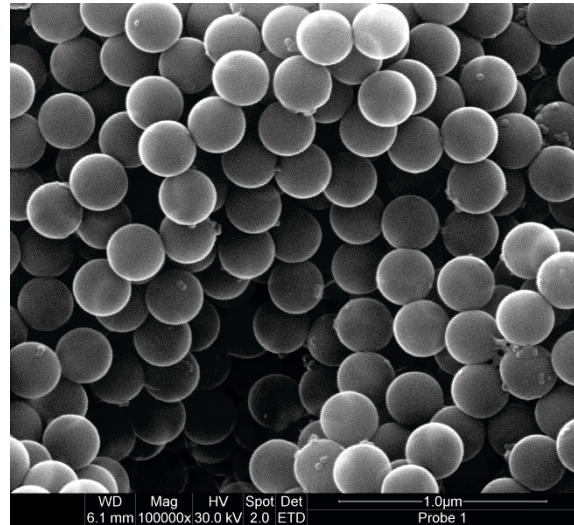
Bei dieser Betrachtung bleibt jedoch unklar, ob die räumliche Partikelgrößenverteilung tatsächlich keinerlei Einfluss auf den Widerstand der Deckschicht hat, oder ob das angewandte Modell nur für den getesteten Foulingschichttyp zutreffende Ergebnisse liefert. Bezüglich des Einflusses der Partikelgrößenverteilung zeigten beispielsweise Tarabara et al., dass sich bei der Filtration von bidispersen Suspensionen Foulingschichten mit Substrukturen von unterschiedlichem spezifischen Widerstand bilden. Der Gesamtwiderstand der Schicht kann daher geringer ausfallen, als man es bei der Filtration einer chemisch homogenen Suspension erwarten würde (Tarabara 2002).

Um eine konkrete Aussage zum Schichtaufbau der in Kapitel 5.1.2 beschriebenen bidispersen Partikelschichten treffen zu können, wurden Querschnitte dieser Foulingschichten mit dem Rasterelektronenmikroskop untersucht. Die Aufnahmen (vgl. Abb. 5-10) zeigen, dass kaum kleine Partikel auf der dem Feed zugewandten Seite der Foulingschicht abgelagert wurden, obwohl eine homogene Partikelgrößenmischung filtriert wurde. Da die Transportgeschwindigkeiten gemäß der in Kapitel 4.2.1.1 angestellten Überlegungen für beide Partikelgrößen identisch sind, beweist dieser Umstand, dass es bei der Verdichtung der Partikel an der Membranoberfläche nicht zu einer Haftung beim ersten Kontakt der Partikel kommt. Vielmehr muss nach der Etablierung einer initialen Deckschicht eine Umlagerung der Partikel stattfinden, in deren Folge sich die abgebildete mehrschichtige Struktur ausbildet. Die sich konsolidierende kolloidale Schicht verhält sich demnach wie ein Fluid. Ob es sich bei diesem fluiden Zustand (vgl. (Sherwood 1987)) um eine zeitlich begrenzte Phase oder aber um einen dauerhaften Zustand handelt kann anhand der REM-Aufnahmen nicht letztendlich festgestellt werden. Die nachfolgend dargestellten Versuchsergebnisse sollen daher auch der Beantwortung dieser Frage dienen (vgl. auch Kapitel 5.1.4).

Membranseitiger Schichtteil



Feedseitiger Schichtteil



**Abb. 5-10: REM-Aufnahmen einer bidispersen Foulingschicht (gleichzeitige Anfiltration der Partikelgrößen)**

Um die Auswirkungen der Partikelinfiltration sowie die dabei bedeutsamen zeitlichen Aspekte genauer zu untersuchen, wurde der spezifische Widerstand von Foulingschichten ermittelt, bei denen die Anfiltration der Partikelgrößen (in Reinstwasser) in zwei zeitlich voneinander getrennten Schritten sowie in einem gemeinsamen Filtrationsschritt erfolgte. Die Membranbeladung sowie das Partikelgrößenverhältnis sind dabei in allen getesteten Fällen identisch. Zwischen den Filtrationsschritten wurde jeweils eine 12 stündige Konsolidierungsphase eingehalten.

Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Abb. 5-11 aufgetragen. Den gemessenen Widerständen  $\alpha_{F,bi}$  ist jeweils ein Prozentwert zugeordnet, welcher der Abweichung des Messwertes bezogen auf den spezifischen Widerstand  $\alpha_{F,sum}$  entspricht.  $\alpha_{F,sum}$  ergibt sich aus der Summe der für die beiden Partikelgrößen individuell bestimmten (gemessenen) hydraulischen Deckschichtwiderständen gemäß

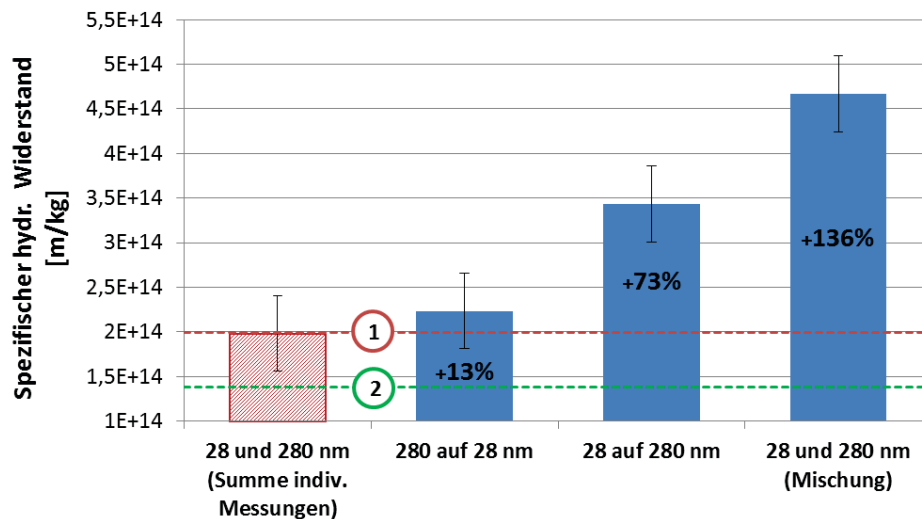
$$\alpha_{F,sum} = \frac{R_{F,d}^* + R_{F,D}^*}{\tilde{M}_M} \quad [5-7]$$

Da die Schüttdichte einer polydispersen Schicht bei homogener Partikelgrößenverteilung generell höher ausfällt als die einer monodispersen Schicht gleicher Masse, entspricht  $\alpha_{F,sum}$  dem geringst möglichen Widerstand, den eine Foulingschicht mit der vorliegenden Zusammensetzung unter den gegebenen Filtrationsbedingungen erzeugen muss. Erwartungsgemäß liegen die gemessenen Wert  $\alpha_{F,bi}$  für alle untersuchten Schichten oberhalb von  $\alpha_{F,sum}$ .

Die horizontalen Linien in Abb. 5-11 markieren die mittels KCG berechneten Vorhersagen für  $\alpha_{F,sum}$  (Modell 1)<sup>1</sup> und  $\alpha_{F,bi}$  (Modell 2). Die jeweils verwendeten Modellparameter sind in Anhang 11.2 (Tab. 11-2) zusammengefasst. Die Tatsache, dass die Vorhersage von Modell 2

<sup>1</sup> Hydraulische Widerstände werden als in Reihe geschaltet betrachtet.

unterhalb des theoretisch niedrigsten Wertes  $\alpha_{F,sum}$  liegt, bestätigt wiederum die im vorangegangenen Kapitel angestellte Vermutung, dass die Struktur bidisperser Schichten durch die gewählte Anpassungsgröße (Porosität) unzureichend beschrieben wird. Die beträchtliche Abweichung zwischen den für die einzelnen Schichten ermittelten Werten von  $\alpha_{F,bi}$  zeigt darüber hinaus, dass der Schichtwiderstand in beträchtlichem Umfang von der räumlichen Verteilung der Partikelgrößen innerhalb der Schicht abhängig ist, die in der KCG nicht berücksichtigt wird.



**Abb. 5-11: Widerstände von bidispersen PS-Foulingschichten - Einfluss der Partikelanordnung bei einer einheitlichen Membranbeladung von 46 g/m<sup>2</sup> (Filtration mit Reinstwasser). Schraffierte Linien entsprechen Vorhersagen der KCG mit unterschiedlichen Anpassungen: Widerstände in Reihe (1), Porositätsfunktion [3-53] (2).**

Der Umstand, dass durch die zeitlich getrennte Anfiltration der Partikelgrößen (mit zwischenzeitlicher Konsolidierungsphase) Schichtstrukturen mit unterschiedlichem  $\alpha_{F,bi}$  entstehen zeigt, dass die Partikelanordnung in bereits konsolidierten Schichtbestandteilen auch bei nachfolgender Filtration weiterer Partikelgrößen zumindest teilweise erhalten bleibt. Ein dauerhaft fluider Charakter der Partikelschicht, bei dem es zu einer fortwährenden Durchmischung der Partikel innerhalb der Schicht kommt, ist demnach nahezu ausgeschlossen (vgl. auch Kapitel 5.1.4).

Geht man davon aus, dass sich, nach Ende der Konsolidierungsphase, die räumliche Anordnung der Partikel in dem zuerst anfiltrierten Schichtbestandteil durch die Zugabe weiterer Partikel nicht mehr ändert, lassen sich auch die Abweichungen zwischen den gemessenen  $\alpha_{F,bi}$  wie folgt erklären. Werden zunächst kleine Partikel anfiltriert, können die Größeren nicht in die existierende, fixierte Partikelstruktur eindringen. So bildet sich ein zweiteiliger Schichtaufbau, bei dem die Partikelgrößen räumlich nahezu ideal voneinander getrennt vorliegen. Da der Gesamtwiderstand der Schicht somit annähernd der Summe der Widerstände der separat gebildeten Schichten entspricht, weicht der ermittelte Widerstand nur geringfügig von  $\alpha_{F,sum}$  ab. Die Richtigkeit dieser Annahme wird zusätzlich dadurch bestätigt, dass die Vorhersage der KCG (Modell 1) beinahe exakt mit dem gemessenen Wert von  $\alpha_{F,sum}$  übereinstimmt. Wird dagegen zunächst eine Schicht aus großen Partikeln gebildet,

führt die Infiltration<sup>1</sup> der später angeschwemmten kleineren Partikel zu einer Verdichtung der Deckschicht, wodurch der gemessene spezifische Widerstand im Vergleich zu  $\alpha_{F,sum}$  ansteigt. Da die elektrostatisch stabilisierten PS-Partikel das vollständig ausgebildete Gerüst aus größeren Partikeln weitestgehend ungehindert passieren dürften, entsteht so eine Schichtstruktur, in der der Anteil kleiner Partikel in den membranannahmen Schichtbestandteilen deutlich erhöht ist.

Den höchsten gemessenen Widerstand besitzt jedoch die Schicht, die durch die Filtration einer Partikelgrößenmischung gebildet wurde. Wie durch die zuvor dargestellten REM-Aufnahmen belegt wird, ist auch hier der Anteil kleiner Partikel in den membranannahmen Schichtbestandteilen deutlich erhöht. Anders als bei der schrittweisen Anfiltration entsteht diese heterogene Schichtstruktur nicht durch die Infiltration kleinerer Partikel in eine existierende Gerüststruktur aus größeren Partikeln, sondern entwickelt sich in einem einzigen Schritt aus der stabilen bidispersen Partikeldispersion. (Zumindest) Während dieser Schichtbildungsphase besitzt die Schicht einen fluiden Charakter. Die Partikel der Deckschicht werden sich demnach solange umlagern, bis sich, unter dem Einfluss der kontinuierlich auf die Partikel wirkenden Kräfte<sup>2</sup>, eine maximal komprimierte bidisperse Deckschicht ausgebildet hat<sup>3</sup>, bei der der membran nahe Schichtbestandteil<sup>4</sup> eine minimale Porosität aufweist. Da bei diesem Schichtbildungsmodus die Abscheidung kleinerer Partikel während der Infiltration kaum eine Rolle spielt, ist, nach Abschluss der Schichtbildungsphase, die Beschränkung kleinerer Partikel auf den membranannahmen Schichtbestandteil vermutlich stark ausgeprägt. Bei der schrittweisen Schichtbildung führt der Tiefenfiltereffekt dagegen zu einer gleichmäßigeren Verteilung kleinerer Partikel im „Filterbett“ und somit zu einer Deckschicht mit insgesamt geringerem hydraulischem Widerstand.

#### 5.1.4. Zeiteffekt

Bisher wurden in Kapitel 5.1 ausschließlich Einflüsse betrachtet und diskutiert, die den hydraulischen Widerstand von vollständig konsolidierten<sup>5</sup> Foulingschichten beeinflussen. Während der Deckschichtbildung treten, entsprechend der im vorangegangenen Kapitel dargestellten Ergebnisse, jedoch vermutlich auch zeitabhängige (Adhäsions-)Effekte auf, die dazu führen, dass unter vermeintlich identischen Filtrationsbedingungen Deckschichten mit unterschiedlichen strukturellen Eigenschaften und demzufolge unterschiedlichen hydraulischen Widerständen entstehen. So stellten beispielsweise Chen et al. fest, dass die Höhe des hydraulischen Widerstandes kolloidaler Foulingschichten maßgeblich von der Geschwindigkeit der Schichtbildung abhängt (Chen 1997).

---

<sup>1</sup> Der hydraulische Durchmesser einer aus 280 nm Partikeln aufgebauten Schicht beträgt 190 nm. Eine Infiltration der 28 nm Partikel ist daher wahrscheinlich.

<sup>2</sup> Hierzu zählen Reibungskräfte sowie Feststoff-Kontaktkräfte.

<sup>3</sup> Die Partikel besitzen hier die höchst mögliche Koordinationszahl bei niedrigstem Freiheitsgrad.

<sup>4</sup> Hier ist der Teil der Schicht gemeint, in dem die Räume zwischen den großen Partikeln theoretisch vom Volumen der kleinen Partikeln aufgefüllt werden können.

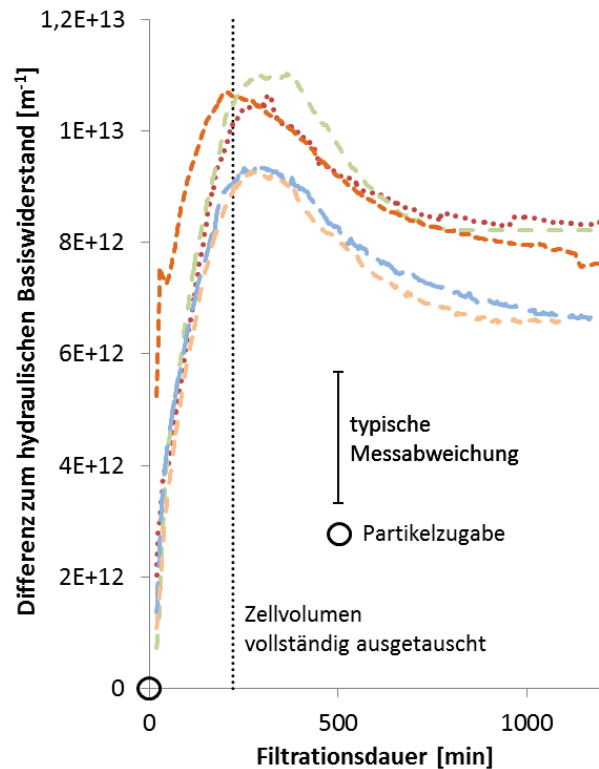
<sup>5</sup> Mit *konsolidierten* Foulingschichten sind hier Schichten gemeint, deren hydraulischer Widerstand einen stationären Wert erreicht hat.



Unter besonderer Berücksichtigung zeitabhängiger Effekte fiel bei der Überprüfung der bisher diskutierten Messergebnisse auf, dass  $R_F^*$  nach der Dosierung von Foulingpartikeln nicht monoton ansteigt, sondern zunächst einen Maximalwert durchläuft und sich erst anschließend einem konstanten Wert annähert. Wie Abb. 5-12 beweist, handelt es sich bei dieser Beobachtung um einen gut reproduzierbaren Vorgang<sup>1</sup>. Der Höchstwert liegt dabei in allen dargestellten Fällen um ca. 35 bis 40% über dem jeweils gemessenen konstanten Endwert<sup>2</sup>. Der Schnittpunkt der senkrechten Markierungslinie mit der Zeitachse kennzeichnet in Abb. 5-12 den Zeitpunkt, an dem, unter Annahme einer perfekten Kolbenströmung innerhalb der Filterzelle, ein vollständiger Austausch des Filterzellvolumens durch nachströmendes PS-freies Feedwasser erfolgt ist. Gemäß der Überlegungen aus Kapitel 4.2.1.1 markiert diese Linie ebenfalls den ungefähren Zeitpunkt, an dem die letzten im Feed enthaltenen Partikel die Membranoberfläche erreichen.

Die andauernde Veränderung der gemessenen hydraulischen Widerstände zeigt jedoch, dass die Schichtbildung zu diesem Zeitpunkt noch nicht abgeschlossen sein kann und die Schicht weiterhin strukturellen Änderungen unterliegt<sup>3</sup>. Die Deckschichtbildung lässt sich demnach in zwei Phasen unterteilen. In der ersten Phase nimmt die Partikelkonzentration an der Membran kontinuierlich zu. In Folge dessen bildet sich an der Membranoberfläche eine amorphe Deckschicht aus (vermutlich elektrostatisch) stabilisierten Partikeln, deren Ausdehnung kontinuierlich ansteigt. Entsprechend des Darcy-Gesetzes hat dies einen linearen Anstieg des hydraulischen Widerstandes zur Folge (vgl. nahezu lineare Steigungsphase unmittelbar nach Partikelzugabe in Abb. 5-12). In der zweiten Phase bildet sich mit der Zeit durch die vermehrte Ausbildung von van der Waals Bindungen eine statische Schichtstruktur mit konstantem hydraulischem Widerstand aus.

Entsprechend dieser Modellvorstellung ergeben sich mindestens zwei mögliche Erklärungsansätze für die zeitweilige Überhöhung des gemessenen hydraulischen



**Abb. 5-12: Zeitliche Entwicklung von  $R_F^*$  nach einmaliger Dosierung von  $21 \text{ g/m}^2$  PS (28 nm) bei Filtrationsdauer 0 (Mehrfachbestimmung)**

<sup>1</sup> Um die Kurvenverläufe besser miteinander vergleichen zu können, sind die kontinuierlich gemessenen Werte als Differenzen zum jeweiligen Basiswiderstand aufgetragen, der zum Zeitpunkt der entsprechenden Partikelinjektion vorlag.

<sup>2</sup> Eine temporäre Überhöhung des hydraulischen Widerstandes wurde, in ähnlicher Größenordnung, auch bei der Bildung der in Kapitel 5.1.2 beschriebenen bidispersen Partikelschicht festgestellt.

<sup>3</sup> Eine unmittelbare Adhäsion beim ersten Kontakt der Partikel mit der unbewegten Phase ist somit unwahrscheinlich.



Widerstandes. Zum einen erscheint denkbar, dass die stabilisierten Partikel, auf Grund ihres hohen Freiheitsgrades in der amorphen Deckschicht, einen zusätzlichen osmotischen Druck erzeugen, der erst mit zunehmender Fixierung der Deckschichtstruktur abklingt. Einfache Abschätzungen zeigen jedoch, dass der durch die Partikel erzeugte osmotische Druck im vorliegenden Fall bei weitem nicht ausreichend ist, um als Ursache für die Überhöhung in Frage zu kommen<sup>1</sup>. Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass Umordnungseffekte (Reorganisation der Partikelanordnung) innerhalb der Deckschicht dafür sorgen, dass sich der hydraulische Schichtwiderstand merklich reduziert<sup>2</sup>. Dies könnte wiederum mit der Ausbildung von Makrokanälen<sup>3</sup> innerhalb der Schichtstruktur in Verbindung stehen, in denen Wasser die Deckschicht bevorzugt und entsprechend der Hagen-Poiseuille-Beziehung mit geringerem Reibungswiderstand passiert (vgl. Kapitel 6.2).

Wie Abb. 5-12 zeigt, haben sich die untersuchten Foulingschichten etwa 1200 Minuten nach Beginn der Partikelinjektion so weit konsolidiert, dass ein nahezu konstanter hydraulischer Widerstand (Endwert) gemessen wird. Hier stellt sich Frage, ob die Höhe dieses stabilen Endwertes, wie in der eingangs zitierten Studie von Chen et al. vermutet (Chen 1997), von der Schichtbildungsgeschwindigkeit<sup>4</sup> (hier durch Variation der Flux-Steigerungsrate beeinflusst) abhängig ist. Da der Flux im vorliegenden Fall konstant ist, wird die Schichtbildungsgeschwindigkeit im Wesentlichen von der Partikelkonzentration des Feed bzw. der zeitlichen Abfolge der Partikelzugaben bestimmt. Die Auftragung der Widerstände in Abb. 5-13 zeigt, dass tatsächlich eine derartige Abhängigkeit nachgewiesen werden kann<sup>5</sup>. Die dadurch verursachte Streuung der jeweils gemessenen Endwerte liegt jedoch innerhalb des für diese Art Messung typischen Vertrauensbereichs und ist daher statistisch wenig aussagekräftig. Dennoch zeigt sich eine Tendenz, nach der der endgültig erreichte Schichtwiderstand mit der Anzahl der Partikelzugaben sinkt. Eine mögliche mechanistische Erklärung für dieses Phänomen wird in Kapitel 6.2 diskutiert. Es fällt weiterhin auf, dass die deutliche temporäre Überhöhung des hydraulischen Schichtwiderstandes nur dann in relevantem Umfang auftritt, wenn die Schichtbildung in einem einzigen Schritt, das heißt mit hoher Geschwindigkeit erfolgt.

---

<sup>1</sup> Bei der Abschätzung mittels der van't Hoff Beziehung [3-8] wurde die bekannte Partikelanzahl in der Filtrationszelle auf das Volumen einer (amorphen) Deckschicht aus elektrostatisch stabilisierten Partikeln mit einer Porosität von 36% bezogen, in der sich die elektrostatischen Grenzschichten ( $\lambda_D = 960$  nm) nicht überlappen.

<sup>2</sup> Anhand der Messdaten ist nicht zu bestimmen, ob Reorganisationseffekte erst nach Abschluss der Anfiltrationsphase einsetzen oder bereits währenddessen wirksam sind.

<sup>3</sup> Mit „Makrokanälen“ sind hier Poren innerhalb der Deckschicht gemeint, deren Durchmesser signifikant größer ist als der hydraulische Durchmesser gemäß [3-51].

<sup>4</sup> Als Schichtbildungsgeschwindigkeit wird nachfolgend die Frequenz bezeichnet mit der die Partikel an der Membranoberfläche eintreffen.

<sup>5</sup> Bei dem der 21 g/m<sup>2</sup>-Beladung zugeordneten Kurvenverlauf handelt es sich um eine Mittelung der in Abb. 5-12 dargestellten Kurvenverläufe.

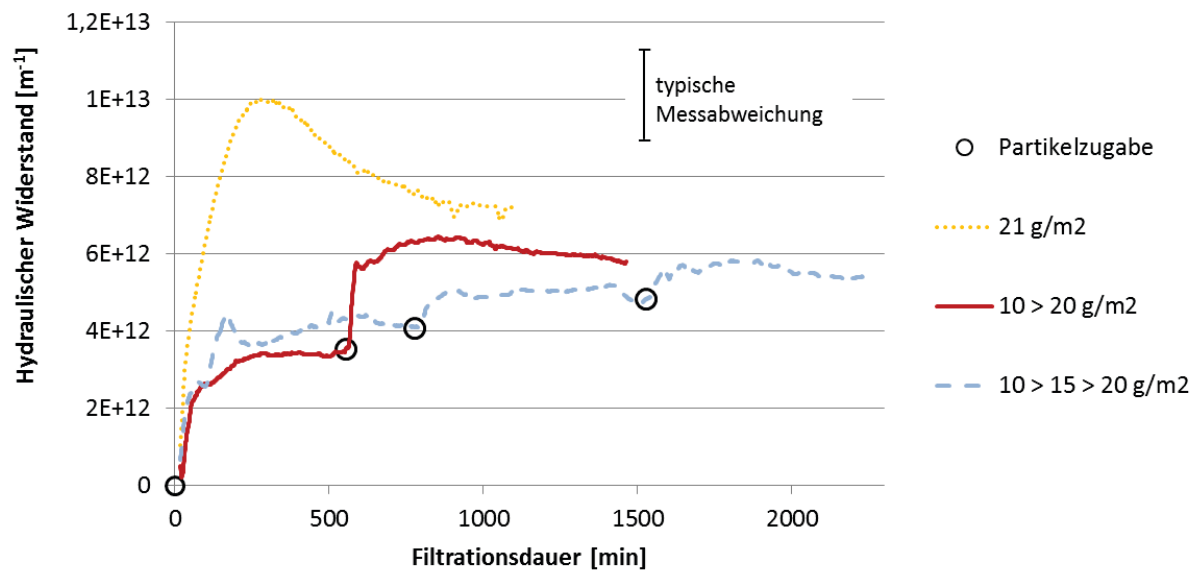


Abb. 5-13: Änderung des hydraulischen Schichtwiderstandes bei schrittweiser Partikelzugabe

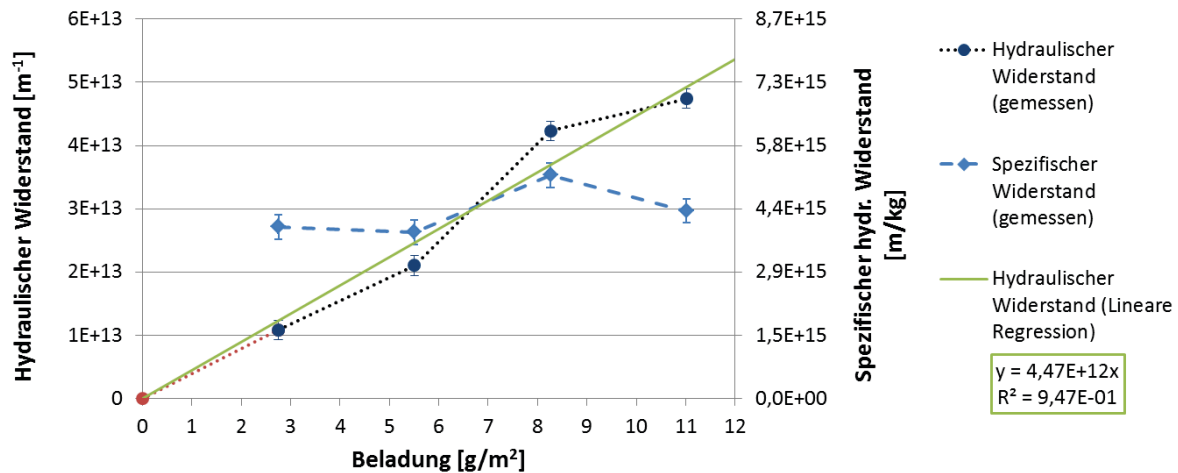
## 5.2. Makromolekulare Foulingschichten (Gelschichten)

Um die Bedeutung des hydraulischen Widerstandes makromolekularer Foulingschichten beurteilen zu können, wurden Alginatlösungen mit bekanntem Gehalt an Alginat Trockensubstanz (TS) in Reinstwasser anfiltriert. Vorversuche ergaben, dass der spezifische hydraulische Widerstand der so gebildeten Alginatdeckschichten deutlich oberhalb der für PS festgestellten Werte lag. Aufgrund dessen musste die Membranbeladung im Vergleich zu den in Kapitel 5.1 angegebenen, deutlich auf Werte zwischen 2,7 und 11 g TS pro m<sup>2</sup> durchströmter Membranfläche reduziert werden. Um ausschließen zu können, dass der gemessene Druckverlust die Verblockung von Membranporen (durch das Eindringen der linear aufgebauten Alginatmoleküle) verursacht wird, wurden die Widerstandsmessungen größtenteils mit UO Membranen (BW30) durchgeführt.

Abb. 5-14 zeigt die Entwicklung des absoluten und des spezifischen hydraulischen Widerstandes für unterschiedliche Beladungszustände einer BW30 Membran. Die eingezeichneten Fehlerbalken entsprechen dem messtypischen Vertrauensbereich für die Bestimmung von Alginatschichtwiderständen.

Der gemessene Widerstand liegt bereits bei vergleichsweise niedrigen Beladungen von 5,5 g/m<sup>2</sup> im Bereich einer Nanofiltrationsmembran und erweist sich damit als außerordentlich bedeutsame Einflussgröße für die Filtrationsleistung. Der ermittelte spezifische hydraulische Widerstand von  $4,3 \times 10^{15}$  m/kg stimmt mit den von anderen Arbeitsgruppen ermittelten Werten für Natriumalginatschichten überein (Karabelas 2014b, Sioutopoulos 2015, Ye 2005b). Anders als im vorliegenden Fall wird die Gelbildung in den zitierten Studien meist durch die Zugabe von Kalziumionen forciert. Der Schichtwiderstand scheint demnach nur nachrangig vom Vernetzungszustand der Alginatschicht abhängig zu sein<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Unklar bleibt, in wie weit eine Gelbildung in der wässrigen Phase die Ablagerungswahrscheinlichkeit der Gelpartikel im durchströmten Fließkanal beeinflusst.



**Abb. 5-14: Hydraulischer Widerstand einer Alginatschicht - Abhängigkeit von der Membranbeladung**

Im Gegensatz zu den mit PS erzielten Ergebnissen fällt auf, dass im unteren Beladungsbereich kein überproportionaler Anstieg des hydraulischen Widerstandes (Grundabweichung) auftritt. Bei der Bestimmung der in Abb. 5-14 dargestellten linearen Regressionslinie wurde der Nullpunkt daher in die Berechnung mit einbezogen.

Ein linearer Zusammenhang zwischen abgelagerter Alginatmasse und dem Schichtwiderstand wurde auch von Sioutopoulos et al. festgestellt (Sioutopoulos 2013). Ebenso wurde eine Korrelation zwischen Flux und spezifischem Widerstand nachgewiesen (Sioutopoulos 2015), die im Rahmen dieser Arbeit nicht erneut untersucht wird.

### 5.2.1. Modellierung

Um die Anwendbarkeit der in Kapitel 3.2.2.2 beschriebenen Modelle für den vorliegenden Fall zu überprüfen, muss die mittlere Größe der Foulantpartikel bekannt sein. Da mit den zur Verfügung stehenden Mitteln keine direkte Messung der Molekülgröße mit genügender Genauigkeit möglich war, wurde der mittlere hydraulische Moleküldurchmesser an Hand des bekannten Molekulargewichtes von 146,5 kDa ermittelt (vgl. Kapitel 4.3.3.3). Hierzu wurde zunächst der Diffusionskoeffizient der Alginatmoleküle durch die empirische Korrelation nach Frigon et al. bestimmt<sup>1,2</sup> (Frigon 1983):

$$D = 7,04 \times 10^{-9} M_N^{-0,47} \quad [5-8]$$

Aus dem so ermittelten Diffusionskoeffizienten von  $2,6 \times 10^{-11} \text{ m}^2/\text{s}$  ergibt sich gemäß der Stokes-Einstein Beziehung [4-10] der mittlere hydraulische Moleküldurchmesser zu 16,6 nm. Dieser Wert stimmt sehr gut mit dem von Stokke et al. an Hand von rasterelektronenmikroskopischer Aufnahmen bestimmten Wert von  $16 \pm 7 \text{ nm}$  für die Persistenzlänge des Alginatmoleküls überein (Stokke 1987). Der ermittelte hydraulische

<sup>1</sup> Diese Korrelation gilt für Polysaccharide und Proteine mit einem Molekulargewicht von mehr als 1 kD in wässriger Lösung bei einer Temperatur von 20°C.  $M_n$  hat hier die Einheit g/mol.

<sup>2</sup> Die Verwendung anderer Korrelationen, wie der von Worch und Polson, führt zu Diffusionskoeffizienten in derselben Größenordnung (Polson 1950, Worch 1993).

(Kugel-)Durchmesser liefert das Volumen ( $V_{Alg}^{hyd}$ ), welches das hydratisierte Alginatmolekül in wässriger Umgebung beansprucht.

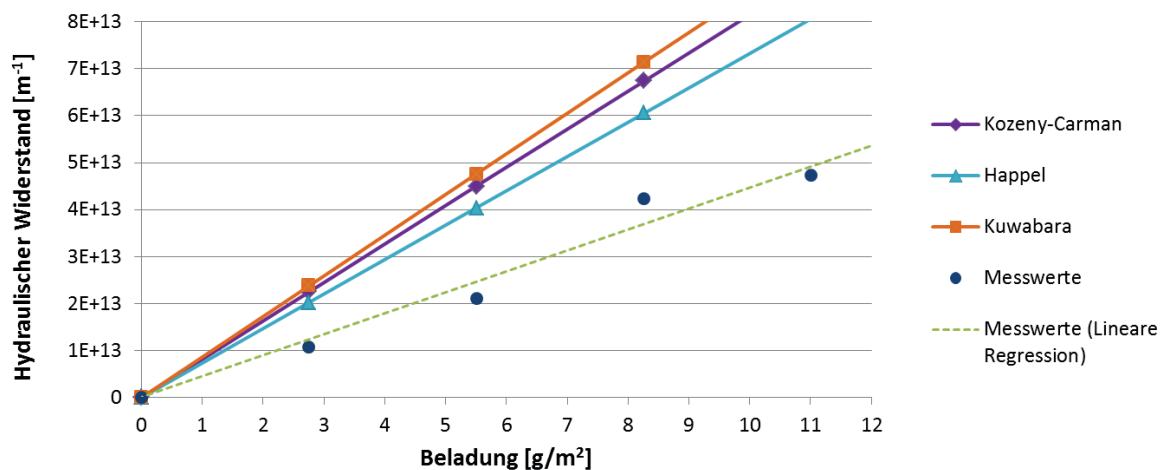
Die Dicke der Hydrogelschicht ( $\ell_{Gel}$ ) ergibt sich entsprechend:

$$\ell_{Gel} = \frac{\tilde{M}_{Alg}}{\rho_{s,Alg}^{hyd} (1 - \varepsilon_{Gel})} \quad [5-9]$$

Die Stoffdichte des hydratisierten Alginatmoleküls ( $\rho_{s,Alg}^{hyd}$ ) entspricht der auf  $V_{Alg}^{hyd}$  bezogenen Gesamtmasse des hydratisierten Alginatmoleküls  $M_{Alg}^{hyd}$ , diese setzt sich wiederum aus der (bekannten) Molekülmasse eines einzelnen Alginatmoleküls  $M_{Alg}$  und der Masse der angelagerten Wassermoleküle  $M_{H_2O}$  zusammen. Unter der Annahme, dass das Feststoffvolumen des Alginatmoleküls  $V_{Alg}$  nur einen vernachlässigbar geringen Anteil an  $V_{Alg}^{hyd}$  ausmacht ( $V_{Alg}^{hyd} \gg V_{Alg}$ ) lässt sich näherungsweise formulieren<sup>1</sup>

$$\rho_{s,Alg}^{hyd} = \frac{M_{Alg}^{hyd}}{V_{Alg}^{hyd}} \approx \frac{M_{Alg} + M_{H_2O}}{V_{Alg}^{hyd}} = \frac{M_{Alg} + (\rho_{s,H_2O} \cdot V_{Alg}^{hyd})}{V_{Alg}^{hyd}} \quad [5-10]$$

Mittels dieser Abschätzung ergibt sich für den vorliegenden Fall für  $\rho_{s,Alg}^{hyd}$  ein Wert von knapp 1100 kg/m<sup>3</sup> (25°C) und entsprechend [5-9] für den angesetzten Beladungsbereich eine Schichthöhe zwischen 4,4 und 17,4 µm. Unter Annahme einer Schichtporosität von 36% konnten die hydraulischen Widerstände mittels der Gleichungen von Kozeny und Carman ([3-42]), sowie der Zellmodelle von Happel ([3-62]+[3-63]) und Kuwabara ([3-62]+[3-64]) bestimmt werden. Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Abb. 5-15 zusammen mit den gemessenen Werten und der daraus ermittelten Regressionsgeraden dargestellt.



**Abb. 5-15: Alginat-Schichtwiderstand – Vergleich mit Modellvorhersagen**

Die Auftragung zeigt, dass auch im Falle der Alginat-Hydrogelschicht die Modellvorhersagen positiv abweichen. Bei Verwendung der Porosität als Anpassungsgröße ergibt sich ein Wert von 42%, der nötig ist, um die Modellvorhersage der KCG mit der Regression der Messwerte

<sup>1</sup> Die durch das Volumen des Alginatmoleküls hervorgerufene Änderung von  $V_{Alg}^{hyd}$  wird vernachlässigt.

zu überlagern. Dieser Wert liegt deutlich über dem von Ye et al. auf UF-Membranen ermittelten Wert von  $7,2 \pm 0,3\%$ . Beim Vergleich der Werte muss jedoch berücksichtigt werden, dass Ye einen wesentlich größeren Moleküldurchmesser von 200 nm veranschlagt und die Schichtporosität, wiederum unter Nutzung der KCG, unmittelbar aus dem gemessenen Schichtwiderstand ( $\alpha_{Gel} \approx 1 \times 10^{16} \text{ m/kg}$ ) ableitet.

### 5.2.2. Gelschichten mit starr-partikulären Anteilen

Verschiedene Studien legen nahe, dass Deckschichten, die aus einer Mischung makromolekularer und fester, partikulärer Bestandteile bestehen, einen gemeinsamen spezifischen Widerstand aufweisen, der sich nicht anhand der Einzelwiderstände der beteiligten Stoffe erklären lässt. Hierbei wurden sowohl antagonistische (Higgin 2010, Mahlangu 2014) als auch synergistische (Jermann 2008a, Jermann 2008b, Taheri 2013a) Beziehungen nachgewiesen. Die Art und das Ausmaß dieser wechselseitigen Beziehung scheint maßgeblich von den spezifischen (elektro)chemischen Wechselwirkungen der am Schichtaufbau beteiligten Stoffe, deren Stoffmengenverhältnis sowie den jeweils vorliegenden Filtrationsbedingungen abhängig zu sein. Da die Aufklärung derartiger (chemisch-stoffspezifischer) Wechselwirkungen nicht das vorrangige Ziel dieser Arbeit ist, besteht die Intention dieses Kapitels vorrangig darin, die Eignung des vorgestellten Messverfahrens für die Analyse des Deckschichtwiderstandes von gemischten Schichten an Hand eines repräsentativen Falles zu demonstrieren. Zu diesem Zweck wurden PS-Partikel (28 nm) unmittelbar vor Beginn der Injektion in einer Alginatlösung dispergiert und gemeinsam auf einer NF270-Membran anfiltriert. Um den Widerstand der PS-Partikel nicht vollständig durch den weitaus höheren Widerstand der Alginatmoleküle zu überdecken, wurde eine verhältnismäßig geringe Alginatbeladung von  $2,1 \text{ g/m}^2$  gewählt. Die Beladung mit PS-Partikeln wurde, in Anlehnung an die in Kapitel 5.1 verwendeten Werte, zu  $20,9 \text{ g/m}^2$  veranschlagt. Zusätzlich wurde der hydraulische Widerstand der Einzelstoffe individuell unter identischen Filtrationsbedingungen gemessen. Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abb. 5-16 dargestellt. Als Vergleichswert ist auch der berechnete spezifische Widerstand der Mischung aufgetragen. Dieser wurde an Hand der bekannten Beladungsanteile aus den gemessenen Widerständen der Einzelstoffe gemäß [5-7] berechnet. Die Widerstände wurden dabei als in Reihe geschaltet betrachtet.

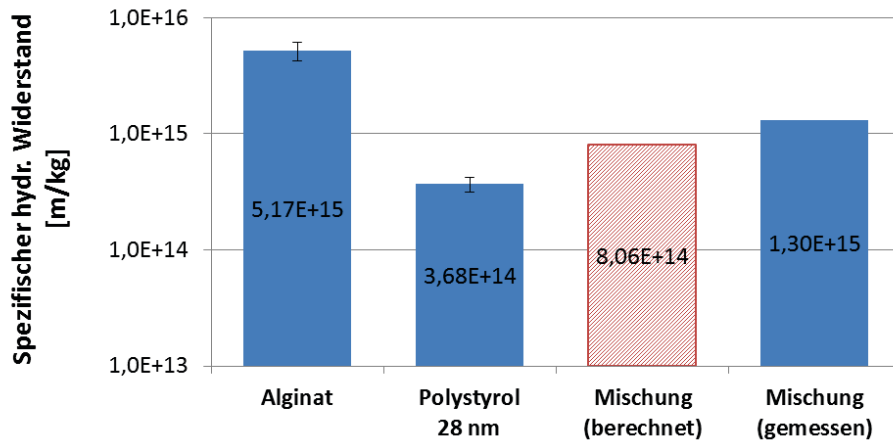


Abb. 5-16: Spezifischer Widerstand von Deckschichten aus Alginat ( $2,1 \text{ g/m}^2$ ), PS-28 nm ( $20,9 \text{ g/m}^2$ ) und deren Mischung

Wie die Ergebnisse zeigen, fällt der gemessene spezifische Widerstand der Mischung um ca. 60 Prozent höher aus, als der entsprechend berechnete Wert. Dieser Umstand ist vermutlich dadurch zu erklären, dass die flexiblen langkettigen Alginatmoleküle die Porenräume zwischen den kugelförmigen PS-Partikeln ausfüllen und so eine Schicht mit hoher Packungsdichte entsteht. Der gemessene hydraulische Widerstand der gemischten Foulingschicht liegt bei  $2,8 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$  und damit oberhalb des Widerstandes der verwendeten NF-Membran.

### 5.2.3. Zeiteffekt

Betrachtet man die in Abb. 5-17 dargestellte Entwicklung von  $R_F^*$  während der Schichtbildungsphase, so zeigt sich, dass der für reine PS-Schichten festgestellte Effekt eines temporären Widerstandsanstiegs (vgl. Kapitel 5.1.4) auch bei Alginatdeckschichten auftritt. Der Widerstandsrückgang ist dabei, mit einer auf den jeweiligen Endwert bezogenen Überhöhung von 46% (Mischung) bzw. 75% (reine Alginatschicht), weitaus stärker ausgeprägt als bei reinen PS-Schichten (35-40%).

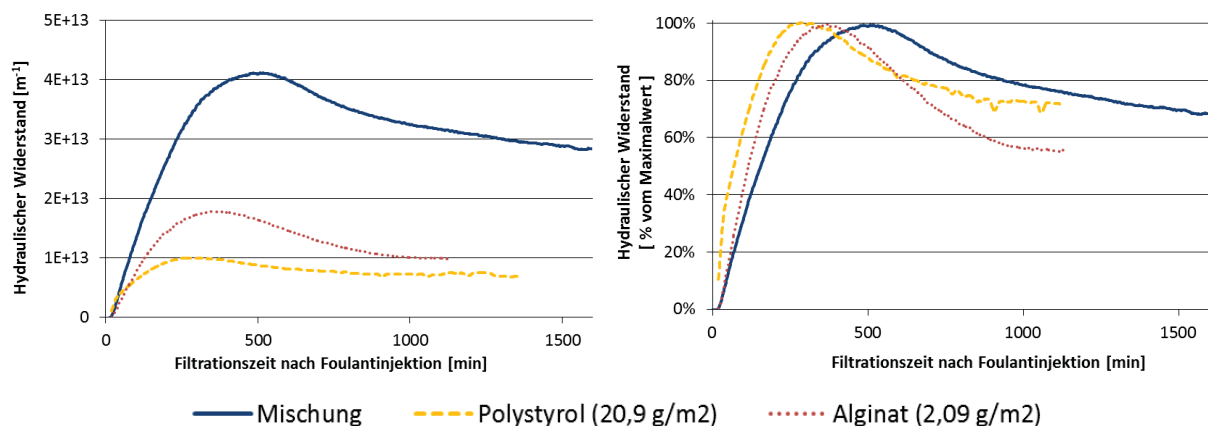


Abb. 5-17: Entwicklung des hydraulischen Widerstandes in der Schichtbildungsphase bei einem Flux von 50 LMH

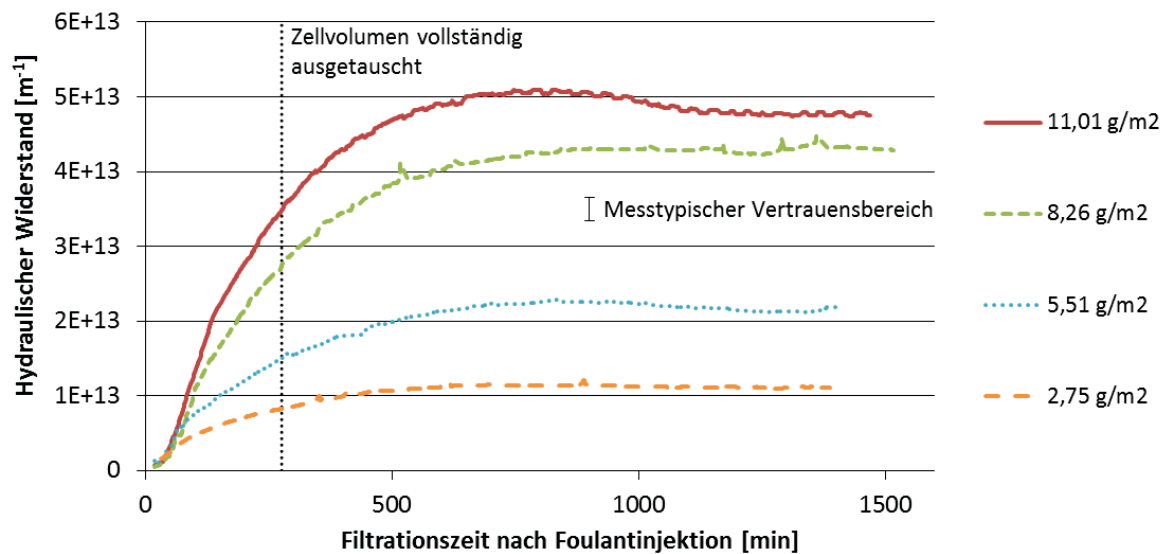
Vermutlich ist die stärkere Ausprägung dieses Effektes auf die unregelmäßige Form und die Flexibilität der Alginatmoleküle zurückzuführen, welche, dicht gepackt, Schichten mit wesentlich geringerer Porosität (und somit höheren Widerstand) generieren können als starre kugelförmige Partikel. Entsprechend der Überlegungen in Kapitel 5.1.4, ist die Widerstandsabnahme eine Folge von Umlagerungsvorgängen innerhalb der sich bildenden Deckschicht. Deckschichten mit geringer Ausgangsporosität werden durch diese Vorgänge womöglich wesentlich stärker beeinflusst als Schichten mit ohnehin geringerer Schichtporosität (vgl. Kapitel 6.2).

Im Falle der Alginat-Partikel-Mischung muss zusätzlich die suspensionsstabilisierende Wirkung der Alginatmoleküle berücksichtigt werden. Hierbei führen hydrophobe Wechselwirkungen dazu, dass sich Alginatmoleküle in wässriger Umgebung bevorzugt an der Oberfläche der dispergierten PS-Partikel anlagern. Die hydrophoberen Reste der Polysaccharid-Ketten richten sich dabei tendenziell stärker in Richtung der unpolaren PS-Partikel aus, während die hydrophilen Carboxylat-Gruppen bevorzugt nach außen gekehrt werden, um Wechselwirkungen mit den Wasser-Molekülen eingehen zu können (Marburger 2003). Durch den somit nach außen negativ geladenen Alginatfilm werden Coulombsche Abstoßungskräfte zwischen den dispergierten Teilchen verstärkt und die Suspension (vermutlich zusätzlich durch sterische Abstoßungseffekte) stabilisiert. Durch diese zusätzliche Stabilisierung wird die Ausbildung irreversibler v.d.W.- Wechselwirkungen innerhalb der Schicht verzögert und somit die Zeit bis zum Erreichen einer fixierten Schichtstruktur mit konstantem hydraulischem Widerstand verlängert. Auf Grund der Dead-End-Betriebsweise kann im vorliegenden Fall ausgeschlossen werden, dass sich durch derartige Stabilisierungseffekte die Membranbeladung oder das Stoffmengenverhältnis in der Deckschicht ändert. Dadurch sind quantitative Vergleichsmessungen auf einfache Weise möglich. Mit der Schichtbildungszeit liegt darüber hinaus eine verhältnismäßig einfach zu bestimmende Größe vor, die ggf. auch genutzt werden kann, um das Foulingpotential eines Stoffes oder einer Stoffmischung repräsentativ<sup>1</sup> zu bestimmen. Im Wesentlichen gilt hierbei, je schneller die Schichtbildung verläuft, desto wahrscheinlicher ist auch die Ablagerung der entsprechenden Substanz(en) in einem beliebigen Filtrationssystem.

An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass die beschriebene deutliche Überhöhung des hydraulischen Widerstandes während der Schichtbildung ausschließlich bei dem, in dieser Arbeit bevorzugt angewandten, Membranflux von 50 LMH festgestellt wurde. Wie Abb. 5-18 zeigt, wurde dagegen bei einem niedrigen Membranfluss von 40 LMH, unabhängig von der injizierten Alginatmenge, keine statistisch signifikante Überhöhung des Schichtwiderstandes gemessen.

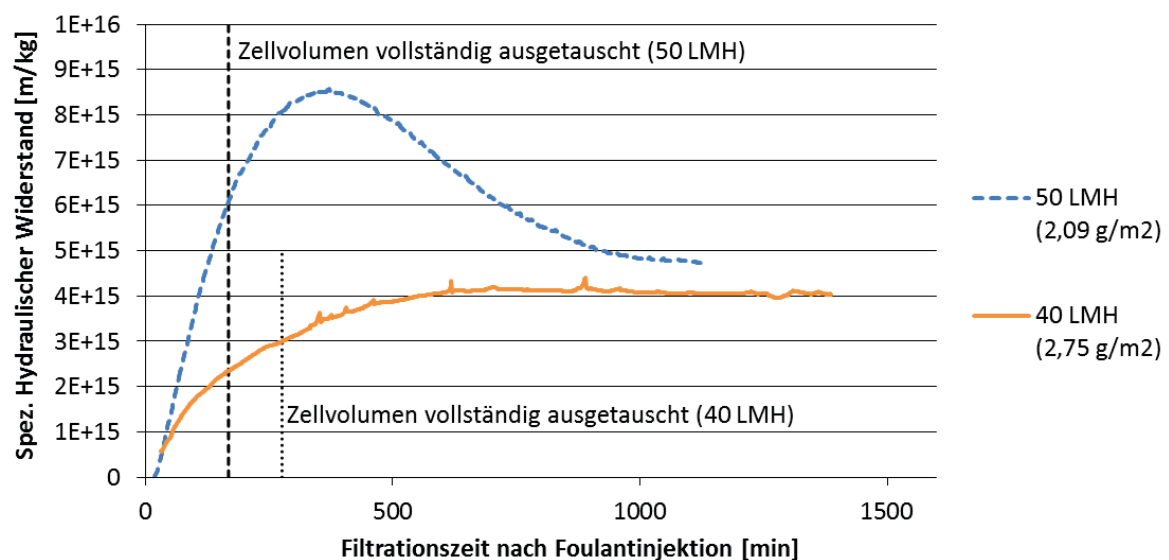
---

<sup>1</sup> Das Messergebnis ist nicht vom eingesetzten Membrantyp oder der spezifischen Modulgeometrie abhängig.



**Abb. 5-18: Entwicklung des hydraulischen Widerstandes nach der Injektion unterschiedlicher Alginatmengen bei einem Flux von 40 LMH**

Dieses Ergebnis zeigt, dass der Schichtbildungsvorgang sowie das Ausmaß der dabei wirksamen Mechanismen maßgeblich von der Schichtbildungsgeschwindigkeit abhängen. Unter Berücksichtigung der in Kapitel 5.1.4 dargestellten Ergebnisse spielt es dabei offensichtlich keine Rolle, ob die Geschwindigkeit der Schichtbildung durch eine Veränderung des Membranfluxes oder der Foulantkonzentration des Feed beeinflusst wird. Möglicherweise ist eine mit geringerer Geschwindigkeit gebildete Schicht deshalb weniger von Umlagerungseffekten betroffen, weil sich bereits während der Anfiltrationsphase eine an die vorliegenden hydrodynamischen Bedingungen angepasste Schicht bildet. Entsprechend der in Kapitel 5.1.4 dargestellten Resultate besitzt eine derart (langsam) gebildete Schicht einen geringeren hydraulischen Widerstand als eine Schicht, deren Schichtstruktur sich nicht bereits während der Anfiltrationsphase konsolidieren konnte. Wie Abb. 5-19 zeigt, bestätigt sich dieses Ergebnis auch im vorliegenden Fall.



**Abb. 5-19: Schichtbildungsphase bei unterschiedlichem Membranflux**



## 6. Alternative Beschreibungsansätze

Die in Kapitel 5.1 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass herkömmliche kontinuumsmechanische Modelle bei der Beschreibung partikulär kolloidaler Deckschichten mit sehr feinen Porenkanälen (die zumindest zum Teil aus 28 nm Partikeln aufgebaut sind) nur dann hinreichend zutreffende Vorhersagen liefern, wenn man für deren Porosität einen Wert von ca. 70 % annimmt. Gemäß den Überlegungen in Unterkapitel 5.1.1.1 erscheint die Annahme eines derartig hohen Wertes, unter den gegebenen Umständen, jedoch als wenig realistisch. Daher wurden Überlegungen zu alternativen Beschreibungsansätzen angestellt, die nachfolgend beschrieben werden.

### 6.1. Slip Effekt

Wie bereits in Kapitel 3.2.2.1 erwähnt, sind klassische kontinuumsmechanische Ansätze in durchströmten nanoporösen Schichten vermutlich nicht mehr uneingeschränkt gültig. Stattdessen werden hydrodynamische Prozesse zunehmend durch Randeffekte beeinflusst. Zu den maßgeblich zu berücksichtigenden Effekten zählt der sogenannte Wandschlupf oder „slip“, welcher an Bedeutung gewinnt, je weniger sich Kanaldurchmesser und Fluid-Molekülgröße voneinander unterscheiden. Anders als beim Stokes'schen Strömungskonzept (no-slip Bedingung) entspricht die Wandgeschwindigkeit der strömenden Phase beim „slip-flow“ nicht der der stationären Phase. Das Ausmaß, mit dem die Wandgeschwindigkeit von dem der stationären Phase abweicht, wird durch die Gleitlänge  $\ell_G$  charakterisiert.  $\ell_G$  ist eine komplexe, nichtlineare Funktion der physiko- und elektrochemischen Eigenschaften der beteiligten Stoffe sowie der darauf einwirkenden Kräfte. Studien zur Bedeutung der jeweiligen Einflussgrößen führten zum Teil zu stark widersprüchlichen Ergebnissen (Neto 2005). Existierende semiempirische Zusammenhänge zur Vorhersage der Gleitlänge (z.B. (Rogers 2015, Yan 2013)) dürfen daher vermutlich lediglich als Näherungen für spezielle Anwendungsfälle betrachtet werden. Ebenso ist der Umfang, in dem der Wandschlupf den Strömungswiderstand in einem nanoskaligen Kanal beeinflusst, letztlich nicht geklärt. In einem Übersichtsartikel vergleichen Kannam et al. Studien, bei denen der Wasserfluss in Kohlenstoff-Nanoröhren mit einem Durchmesser zwischen 0,81 und 10 nm untersucht wurde (Kannam 2013). Trotz der durchaus vergleichbaren Randbedingungen erstrecken sich die in den 18 zitierten Studien ermittelten Ergebnisse über 5 Größenordnungen.

Unter slip-flow Bedingungen ist die unter der Annahme der no-slip Bedingung ermittelte durchschnittliche Geschwindigkeit  $\bar{u}_{c,no-slip}$  in einer Pore um den Betrag einer zusätzlichen Gleitgeschwindigkeit  $u_{c,slip}$  erhöht. Die tatsächliche mittlere Geschwindigkeit innerhalb einer Pore  $\bar{u}_c$  ergibt sich demnach zu:

$$\bar{u}_c = \bar{u}_{c,no-slip} + u_{c,slip} \quad [6-1]$$

Gemäß den Überlegungen von Navier ist die Gleitgeschwindigkeit proportional zur Scherspannung an der Oberfläche (Choi 2003, Navier 1823):

$$u_{c,slip} = \ell_G \dot{\gamma} \quad [6-2]$$

In einer Kapillare mit kreisförmigem Querschnitt kann die mittlere Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  überschlägig unter Zuhilfenahme der Hagen-Poiseuille Beziehung berechnet werden:

$$\dot{\gamma} = \frac{8 \cdot \bar{u}_{c,no-slip}}{d_c} \quad [6-3]$$

Mit [6-1],[6-2], [6-3] ergibt sich schließlich (vgl. (Neto 2005)):

$$\bar{u}_c = \bar{u}_{c,no-slip} \left( 1 + \frac{4\ell_G}{r_c} \right) \quad [6-4]$$

Unter Berücksichtigung von [3-51] wird daraus für Schichten kugelförmiger Partikel

$$\bar{u}_c = \bar{u}_{c,no-slip} \left( 1 + \frac{12\ell_G(1-\varepsilon)}{d_k\varepsilon} \right) \quad [6-5]$$

Der Einfluss des Schlupfeffektes auf den hydraulischen Widerstand einer partikulären Foulingschicht wird durch den Schlupf-Verstärkungsfaktor  $E_{slip}$  beschrieben:

$$E_{slip} = \frac{\bar{u}_c}{\bar{u}_{c,no-slip}} \quad [6-6]$$

Setzt man den in Kapitel 5.1.1 empirisch ermittelten Faktor von 16,3 für die Abweichung zwischen gemessenen und berechneten Widerstandswerten mit  $E_{slip}$  gleich, ergibt sich im vorliegenden Fall für  $\ell_G$  ein Wert von 20,1 nm <sup>(1)</sup>. Dieser Wert liegt im unteren Bereich dessen, was für gewöhnlich in Kanälen mit moderat hydrophoben Oberflächen (Kontaktwinkel >90°) ermittelt wird. Dieser liegt bei 20-100 nm (Zhu 2012).

Zusammenfassend ergibt sich aus den zuvor genannten Überlegungen das folgende auf der KCG basierende Modell zur Vorhersage des scheinbaren hydraulischen Widerstandes von stationär ausgebildeten kolloidalen Foulingschichten, die sich bei der Filtration von salzfreiem Wasser auf Membranen bilden<sup>2</sup>:

$$R_F^{**} = R_{MF}^* + R_{F,slip}^* = R_{MF}^* + \frac{\kappa}{E_{slip}} \cdot \frac{(1-\varepsilon_{eff})^2 \cdot 36 \cdot \ell_F}{\varepsilon_{eff}^3 \cdot d_{S_v}^2} \quad [6-7]$$

$R_{MF}^*$  entspricht hierbei der empirisch zu bestimmenden Grundabweichung und  $R_{F,slip}^*$  dem hydraulischen Widerstand unter Berücksichtigung des Oberflächenschlupfs.

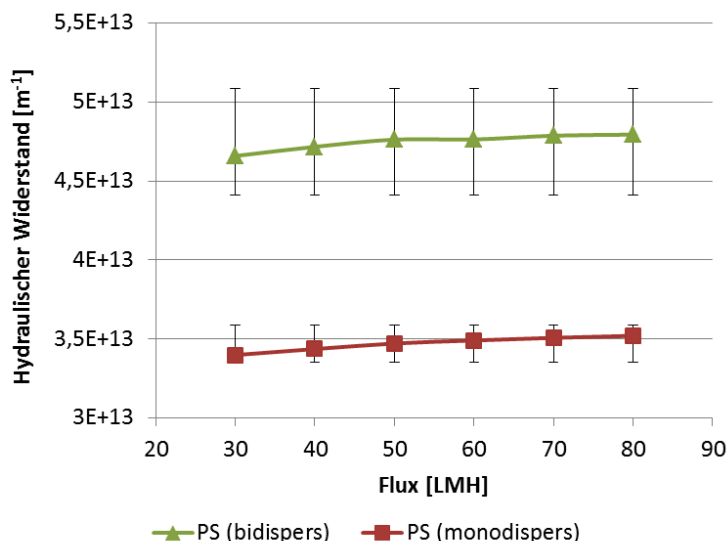
<sup>1</sup> Bezieht man diesen Wert in die Berechnung des hydraulischen Widerstandes ein, beträgt die Abweichung zwischen den gemessenen und den berechneten Werten weniger als 0,5%.

<sup>2</sup> Hier wird vorausgesetzt, dass Wasser auch in nanoskaligen Porensystemen seinen Newtonschen Charakter ( $\eta$  = konstant) beibehält.

### 6.1.1. Fluxabhängigkeit

Entsprechend der in Kapitel 3.2.2 zitierten Modelle handelt es sich beim hydraulischen Widerstand um einen reinen Strukturparameter, der (für strukturell beständige Deckschichten) unabhängig vom anliegenden Flux ist. Durch die Einbeziehung der Gleitlänge wird diese Unabhängigkeit in Frage gestellt, da zahlreiche Veröffentlichungen darauf hinweisen, dass es sich bei  $\ell_G$  um eine Funktion der Schergeschwindigkeit  $\dot{\gamma}$  handelt (Craig 2001, Neto 2005, Zhu 2001). Bisher ist jedoch wenig über das Ausmaß und die konkreten Eigenschaften dieser Korrelation bekannt. Aktuelle Studien zur Bedeutung des Oberflächenschlupfes in Nanokanälen weisen jedoch übereinstimmend darauf hin, dass sich die Gleitlänge zunächst in nichtlinearer Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit entwickelt, bevor sie, bei Schergeschwindigkeiten um  $4,6 - 11 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ , einen Maximalwert erreicht (Li 2014, Rogers 2013). Entsprechend [6-3] beträgt die Schergeschwindigkeit innerhalb einer Schicht aus 28 nm großen kugelförmigen Partikeln ( $d_c \approx d_h$ ) bei einem Flux

von 50 LMH ungefähr  $3 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ . Mit Bezug auf die zuvor aufgeführten Studien kann daher für den vorliegenden Fall eine (nichtlineare) Abhängigkeit zwischen  $\ell_G$  und  $\dot{\gamma}$  nicht ausgeschlossen werden. Abb. 6-1 zeigt die Entwicklung von  $R_F^*$  für zwei vollständig ausgebildete PS-Partikelschichten<sup>1</sup> über dem, bei der industriellen Membranentsalzung üblichen, Fluxbereich. Die



**Abb. 6-1: Fluxabhängigkeit des hydraulischen Widerstandes von kolloidalen Deckschichten**

gemessenen Werte zeigen für beide untersuchten Schichttypen einen geringfügigen Anstieg des hydraulischen Widerstandes mit ansteigendem Flux. Die Variation der Messwerte liegt dabei innerhalb des für die jeweilige Schichtart messtypischen Vertrauensbereich, die in Abb. 6-1 als Fehlerbalken um den gemeinsamen Mittelwert aufgetragen ist. Die Schwankung der Messwerte ist demnach statistisch unbedeutend und beweist, dass der Schlupfeffekt entweder ein nahezu konstantes Ausmaß erreicht hat, oder durch

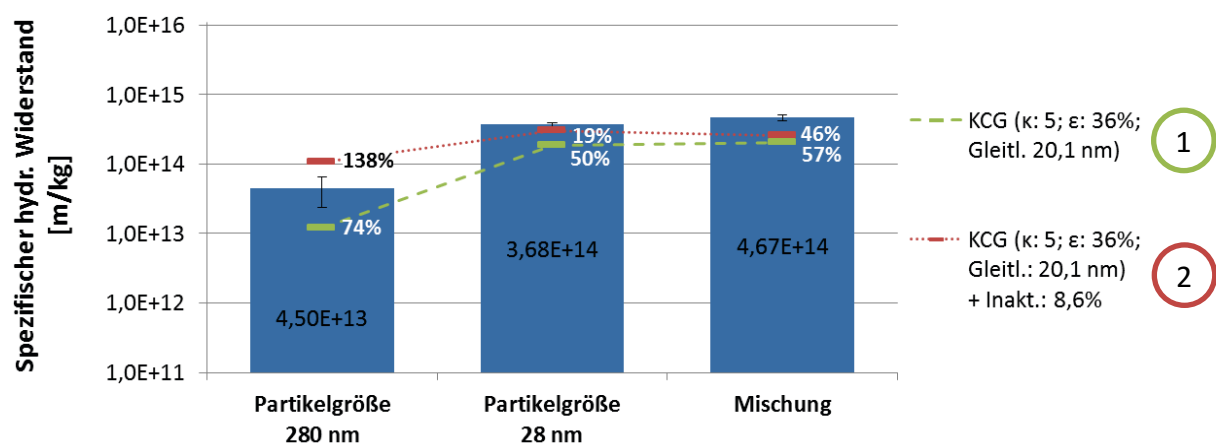
Mechanismen, die den hydraulischen Widerstand mit ansteigendem Flux positiv beeinflussen (z.B. Deckschicht-kompression), nahezu vollständig ausgeglichen wird. Bei der Anwendung von Gleichung [6-7] führt die Annahme einer konstanten Geitlänge daher im getesteten Fluxbereich vermutlich zu einem (quantitativ) vernachlässigbaren Fehler. Zur Ursache des geringen aber kontinuierlichen Anstiegs des Schichtwiderstandes kann an Hand der vorliegenden Daten keine abschließende Aussage getroffen werden. Vermutlich ist eine Kompression der Deckschicht Ursache für den gemessenen Effekt. Da sich der geringfügige

<sup>1</sup> Die dargestellten Messungen beziehen sich auf Schichten die (teilweise) aus 28 nm Partikeln aufgebaut sind und für die, entsprechend der in Kapitel 5.1.2 dargestellten Ergebnisse, ein Auftreten von Oberflächenschlupf wahrscheinlich ist.

Anstieg des Schichtwiderstandes in den durchgeführten Untersuchungen als vollständig reversibel erwiesen hat (bei wiederholter zeitweiliger Erhöhung und Reduzierung des Flux war keine nachhaltige Hysterese feststellbar), kann davon ausgegangen werden, dass durch zeitweilige (<30 Minuten) Kompression der Deckschicht keine neuen (irreversiblen) Partikelbindungen aufgebaut werden.

### 6.1.2. Validierung

Zur Validierung des zuvor beschriebenen Slip-Modells wird dessen Vorhersagegenauigkeit anhand von Messdaten aus Kapitel 5.1 überprüft. Dazu wird zunächst der in Abb. 5-9 dargestellte Sachverhalt abgebildet. Ausgehend von einer für Kugelschüttungen realistischen Porosität von 36% liefert Gleichung [6-7] die in Abb. 6-2 dargestellten Ergebnisse. Da sowohl die Porosität von 70% als auch die Gleitlänge von 20,1 nm empirisch anhand desselben Messdatensatzes abgeleitet wurden, liefern Modell 4 aus Abb. 5-9 sowie Modell 2 aus Abb. 6-2 identische Vorhersagen. In den anderen dargestellten Fällen weichen die Ergebnisse jedoch voneinander ab. Bei den 280 nm Partikeln führt die Berücksichtigung des Schlupfeffektes gegenüber den Vorhersagen, die unter Annahme einer empirisch ermittelten Porosität von 70% durchgeführt wurden, zu einer geringfügigen Verbesserung der Vorhersagegenauigkeit. Ursache hierfür ist die Abhängigkeit des Schlupf-Verstärkungsfaktors von der Partikelgröße. Diese mechanistisch begründete Beziehung stellt (potentiell) einen wesentlichen Vorteil des Slip-Modells gegenüber der Verwendung der Porosität als Anpassungsgröße dar. In Anbetracht des geringen Umfangs an Validierungsdaten, darf die geringfügig verbesserte Vorhersagegenauigkeit jedoch keinesfalls als Beweis für die korrekte mechanistische Abbildung des Sachverhalts durch das Slip-Modell betrachtet werden.

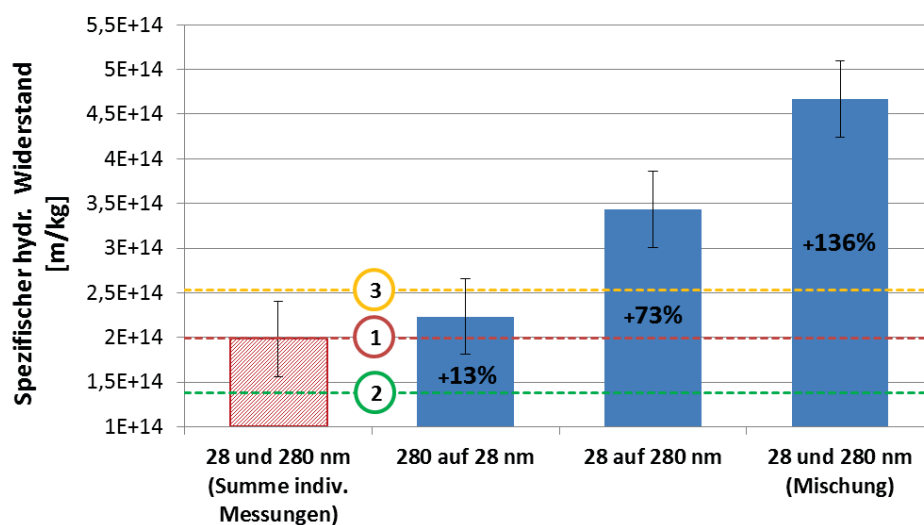


**Abb. 6-2: Widerstände von PS-Partikelgrößenstandards – Vergleich mit Modellvorhersagen unter Berücksichtigung des Slip Effektes<sup>1</sup>**

Bezogen auf die Partikelgrößenmischung scheint das Slip-Modell ebenfalls zu einem geringfügig verbesserten Ergebnis zu führen. Dies gilt jedoch zunächst nur für den in Abb. 6-2 abgebildeten Fall, bei dem beide Partikelgrößen zeitgleich anfiltriert werden. Ergänzt man Abb. 5-11 um das Vorhersageergebnis des Slip-Modells, ergibt sich das in Abb. 6-3

<sup>1</sup> Für den Fall der Mischung wurden für die Berechnungen, statt der in der Legende angegebenen Porositäten, die entsprechenden Werte für bidisperse Schichten gemäß [3-53] verwendet.

dargestellte Bild<sup>1</sup>. Während die Vorhersage des porositätsangepassten Modells (Modell 2) unterhalb des Wertes von  $\alpha_{F,sum}$  und damit außerhalb des zulässigen Wertebereiches liegt<sup>2</sup>, liefert das Slip-Modell (Modell 3) ein Vorhersageergebnis, das innerhalb des Bereiches der gemessenen Werte liegt. Ursache für die Abweichung der Vorhersagen ist das verwendete Porositätsmodell [3-53]. Bei der Anwendung von [3-53] ist die resultierende Porosität der bidispersen Schicht maßgeblich davon abhängig, welchen Wert man für die Porosität einer ausschließlich aus der kleineren der beiden beteiligten Partikelfractionen aufgebauten Schicht veranschlagt. Bei Anwendung des Slip-Modell wird hier die (vermeintlich) realistischere Annahme von 36% getroffen (vgl. Kapitel 5.1.1.1), die auch den Überlegungen von Dias et al. zugrunde liegt (Dias 2004). Insofern erscheint das Slip-Modell tendenziell besser geeignet zu sein, um in Kombination mit [3-53] eingesetzt zu werden. Die tendenziell bessere Übereinstimmung der Slip-Modellvorhersage mit den Messwerten für die beiden schrittweise gebildeten Schichten mag damit zusammenhängen, dass der Schichtaufbau in diesem Fall am ehesten der Struktur einer aus makroskopischen Partikeln aufgebauten Schicht entspricht, wie sie zur Herleitung von [3-53] herangezogen wurde (Dias 2004, Jeschar 1964). Im Falle der aus einer Partikelmischung gebildeten Deckschicht könnte die Schichtbildung dagegen stärker von molekularen Wechselwirkungen zwischen den kolloidalen Partikeln beeinflusst sein, die in dem verwendeten Porositätsmodell nicht berücksichtigt werden.



**Abb. 6-3: Spezifischer Widerstand von bidispersen PS-Foulingschichten - Einfluss der Partikelanordnung bei einer einheitlichen Membranbeladung von 46 g/m<sup>2</sup>. Schraffierte Linien entsprechen Vorhersagen der KCG mit unterschiedlichen Anpassungen: Widerstände in Reihe (1), Porositätsfunktion [3-53] (2), Porositätsfunktion [3-53] und Slip-Modell (3).**

<sup>1</sup> Die verwendeten Modellparameter sind wiederum in Anhang 11.2 (Tab. 11-2) zusammengefasst.

<sup>2</sup> Der vorhergesagte Wert liegt unterhalb des minimalen Widerstandes, der für die gegebenen Filtrationsbedingungen zu erwartenden ist.

## 6.2. Makroporenmodell

Entsprechend der Berechnungen in Kapitel 5.1.1.1 ist die Annahme einer Schichtporosität von 70% bei der Filtration einer stabilen Dispersion aus kugelförmigen Nanopartikeln wenig realistisch. Die dort vorgenommene Abschätzung beruht jedoch auf der Annahme einer homogenen Schichtporosität bzw. einer einheitlichen Porengrößenverteilung. Unter realistischen Betriebsbedingungen ist dagegen von einer geringfügigen Variabilität in der Porengrößenverteilung auszugehen. Diese Variabilität wird zum Beispiel durch die ungleichmäßige hydraulische Durchlässigkeit der (Polyamid)Membran verursacht, die zu lokal verschiedenen Strömungsbedingungen an der feedseitigen Membranoberfläche führt (Ramon 2013). Diese Dishomogenitäten in der Anströmung der Membran beeinflussen wiederum die Struktur und die Permeabilität einer sich darauf bildenden Foulingschicht (Dufrêche 2002, Vrijenhoek 2001).

Gemäß dem Hagen-Poiseuille-Gesetz steigt der Druckverlust, der sich bei der reibungsbehafteten Durchströmung einer Pore ergibt, bei gleichbleibender Fließgeschwindigkeit mit dem Quadrat des Porendurchmessers. In einer Schicht mit heterogener Porenstruktur bilden sich daher in den verschieden großen Poren unterschiedliche Geschwindigkeits- bzw. Druckprofile aus. Da die Poren in einer partikulären Schicht, auf Grund der Permeabilität der Porenwände, nicht als vollständig getrennt voneinander betrachtet werden dürfen, ist zwischen Poren mit unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten das Auftreten von Ausgleichströmen wahrscheinlich, die quer zur Hauptströmungsrichtung in der Schicht verlaufen. In strukturell flexiblen Schichten können derartige reibungsbehaftete Ausgleichsströmungen wiederum zur Ausbildung bevorzugter Strömungswege mit geringem hydraulischen Widerstand (Makrokanäle) beitragen. Durch die Bildung von Substrukturen mit unterschiedlichem spezifischem Widerstand wird der Gesamtwiderstand der Foulingschicht (im Verhältnis zu einer homogen aufgebauten Schicht) insgesamt reduziert (Tarabara 2002). Ähnliche Vorgänge treten unter der Bezeichnung „Channelling“ in Tiefenfiltern (Leva 1951) sowie im nanoskaligen Maßstab z.B. in Chromatographensäulen auf (Eileen 2009).

Unter der vereinfachenden Annahme, dass eine beliebige Foulingschicht  $F_H$  mit heterogener Porengrößenverteilung lediglich zwei distinkte Porenarten aufweist, die (in Durchströmungsrichtung) parallel durch die gesamte Foulingschicht verlaufen und sich nur durch ihren Durchmesser  $d_c$  unterscheiden, lässt sich der Gesamtwiderstand  $R_{FH}^*$  als parallele Schaltung der Einzelwiderstände  $R_{F1}^*$  und  $R_{F2}^*$  interpretieren. Die Einzelwiderstände entsprechen dabei den Widerständen zweier Foulingschichten  $F_1$  und  $F_2$ , deren geometrische Eigenschaften mit denen von  $F_H$  identisch sind aber nur jeweils eine der beiden Porenarten enthalten. Sind die jeweiligen Anteile  $w_c^{FH}$  bekannt, den die Porenarten an der Gesamtporenzahl von  $F_H$  ausmachen, ergibt sich  $R_{FH}^*$  gemäß

$$R_{FH}^* = \frac{1}{\frac{w_{c1}^{FH}}{R_{F1}^*} + \frac{w_{c2}^{FH}}{R_{F2}^*}} \quad [6-8]$$

Die flächenmäßige Verteilung der Porenarten spielt bei dieser stark vereinfachenden Betrachtung keine Rolle. Eine ausführliche Herleitung von [6-8] liefert Anhang 11.3.

Berechnet man unter Verwendung der KCG den hydraulischen Widerstand zweier Foulingschichten mit den in Tab. 6-1 beschriebenen Eigenschaften, so lässt sich daraus entsprechend [6-8] der Gesamtwiderstand einer kombinierten Schicht  $F_K$  ermitteln, deren Poren zu 95% die Eigenschaften der in Schichttyp 1 und zu 5% die Eigenschaften des Schichttyps 2 besitzt. Der so ermittelte Wert von  $R_{FH}^*$  ( $3,46 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ ) fällt im Verhältnis zu  $R_{F1}^*$  (entspricht dem Widerstand einer Deckschicht ohne Makroporen) um 43% geringer aus. Hierbei wurde für die Poren in beiden Schichttypen eine Tortuosität von 1,58 angenommen, woraus sich gemäß [3-49], zusammen mit der angegebenen Porosität, für  $\kappa$  ein Wert von 5 ergibt. Da der Einfluss der Tortuosität auf den Schichtwiderstand sinkt, je stärker sich  $d_h$  von  $d_c$  unterscheidet, führt der dementsprechend geringere Tortuositätseinfluss in Schichttyp 2 vermutlich zu einer weiteren Verringerung von  $R_{F2}^*$  und somit von  $R_{FH}^*$ . Die weiteren Parameter in Tab. 6-1 beruhen auf der Annahme, dass bei der Bildung von Makroporen (entspricht den Poren in Schichttyp 2) das Gesamtvolumen der Schicht erhalten bleibt. Das Volumen kleinerer Poren verringert sich demnach genau in dem Maße, in dem das Volumen der Makroporen zunimmt<sup>1</sup>. Somit ist sowohl die Porosität als auch die Ausdehnung der Schichten identisch während der hydraulische Durchmesser variiert (hier um den beispielhaft gewählten Faktor 4).

**Tab. 6-1: Charakteristische Eigenschaften der Schichttypen 1 und 2**

Parameter	Schichttyp 1 ( $F_1$ )	Schichttyp 2 ( $F_2$ )
Tortuosität	1,58	1,58
Hydraulischer Durchmesser	10,5 nm*	42 nm
Schichtdicke	30 $\mu\text{m}$	30 $\mu\text{m}$
Schichtporosität	36 %	36 %
Hydraulischer Widerstand	$6,05 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$	$3,78 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$

\*Entspricht gemäß [3-51] dem hydraulischen Durchmesser einer homogenen Kugelpackung aus 28 nm Partikeln.

Diese einfache Abschätzung zeigt, dass die Ausbildung von Makroporen als plausible Erklärung für die in Kapitel 5 geschilderten Abweichungen zwischen Modellvorhersagen und Messwerten in Frage kommt. Zudem erklärt das geschilderte Makroporenmodell einige der zuvor beschriebenen Phänomene. So lässt sich die grundsätzlich gute Eignung von kontinuumsmechanischen Modellen zur (qualitativen) Beschreibung nanoporöser Schichten dadurch erklären, dass der Massentransfer in kolloidalen Schichten hauptsächlich durch Makroporen erfolgt, in denen Randeffekten eine wesentlich geringere Bedeutung zukommt. Die Berücksichtigung von z.B. Schlupfeffekten ist demnach nicht notwendig. Weiterhin erklärt das Modell die in den Kapiteln 5.1.4 und 5.2.3 beschriebene Abnahme des hydraulischen Widerstandes während der Schichtbildung als eine Phase der Makroporenbildung, in deren Folge der Schichtwiderstand insgesamt sinkt. Hiernach wird die Makroporenbildung durch einen sinkenden Schichtwiderstand ersichtlich, sobald im

<sup>1</sup> Die Umlagerung der Partikel erfolgt ausschließlich senkrecht zur Hauptströmungsrichtung. Die Schicht dehnt sich nicht entgegen der wirkenden Reibungskraft aus.

Feedmedium nicht mehr genug Foulantpartikel enthalten sind um die sich kontinuierlich bildenden Makroporen durch nachströmende Partikel aufzufüllen<sup>1</sup> (vgl. (Sherwood 1987)). Nachdem sich eine hydrodynamisch stabile Porenstruktur etabliert hat, bilden sich Haftkräfte aus, die die Schichtstruktur (irreversibel) fixieren. Durch diesen zeitabhängigen Vorgang lässt sich auch die in Abb. 5-13 dargestellte Abhängigkeit der Widerstandsentwicklung von der Anzahl der Partikelinjektionsschritte erklären: Da membran-nahe Partikelschichten mit zunehmender Schichtdicke durch Druckübertragung verstärkt komprimiert werden, werden abstandsabhängige Haftkräfte dort vermehrt schon während der Anfiltrationsphase wirksam. Die zu diesem Zeitpunkt dichte Packungsstruktur wird so irreversibel konsolidiert bevor, nach Ende der Anfiltrationsphase, Reorganisationseffekte zur dauerhaften Ausbildung von Makroporen führen. Je dicker die Deckschicht zum Ende der Anfiltrationsphase ist, desto geringer ist die Wahrscheinlichkeit, dass sich eine Makroporenstruktur auch in den membran-nahen Schichtbestandteilen bildet. Auf Grund dessen ist der nach Abschluss der Reorganisationsphase erreichte Widerstand bei Schichten, die sich schneller (bzw. ohne Unterbrechungen der Anfiltrationsphase) gebildet haben, geringfügig höher<sup>2</sup>. Diese Hypothese wird durch die in Kapitel 5.1.4 zitierten Untersuchungen von Chen et al. bestätigt (Chen 1997).

Da anhand der vorliegenden Messergebnisse keine unmittelbare Aussage zur Porenstruktur der untersuchten Schichten getroffen werden kann, ist momentan keine messwertbasierte Validierung des beschriebenen Makroporenmodells möglich. Das Modell liefert daher lediglich eine qualitative Erklärung für die niedrigen gemessenen Widerstände von nanoporösen Schichten ohne eine (gemäß der Abschätzungen in Kapitel 5.1.1.1) unrealistische hohe Schichtporosität von 70% annehmen zu müssen. Eine visuelle Überprüfung mittels SEM lieferte leider keinen eindeutigen Beweis für die dargestellte Vermutung.

---

<sup>1</sup> Im praxisrelevanten kontinuierlichen Filtrationsbetrieb können entsprechende Phasen durch die zeitliche Heterogenität der Feedzusammensetzung hervorgerufen werden (vgl. (Tarabara 2002)).

<sup>2</sup> Diese Überlegung setzt voraus, dass etablierte Makroporen durch die, in anschließenden Injektionsschritten zugegebenen, Partikel nicht vollständig aufgefüllt werden. Obwohl Partikel in salzfreiem Wasser nicht zur Abscheidung neigen, lässt sich dieser Umstand zum Beispiel durch die Wirksamkeit von Tiefenfiltrationseffekten erklären.



## 7. Einfluss von Ionenstärke und Konzentrationspolarisation

Der hydraulische Widerstand von kolloidalen Foulingschichten wird auf vielfältige Weise von der Ionenstärke des Feed beeinflusst. Obwohl zahlreiche Wechselwirkungsmechanismen nachgewiesen und zum Teil detailliert beschrieben wurden (vgl. Kapitel 3.2.2.1), ist die individuelle quantitative Beurteilung derartiger Phänomene, unter praxisnahen Bedingungen, nur schwer möglich. Ursache hierfür ist die zum Teil starke Überlagerung des Messsignals (z.B. des Druckanstiegs) durch osmotische Effekte, die im Zusammenhang mit der Salzurückhaltung der Membranen auftreten. Die messtechnische Unterscheidung der Ursachen für den Widerstandsanstieg wird zusätzlich dadurch erschwert, dass das Ausmaß derartiger (osmotischer) Effekte wiederum vom Foulingzustand der Membran abhängig ist (vgl. 3.2.4.2). Im nachfolgenden Kapitel wird der in Kapitel 4.1.3 entwickelte theoretische Ansatz genutzt, um den Einfluss der Ionenstärke auf den hydraulischen Widerstand einer Foulingschicht unabhängig von membranbedingten osmotischen Widerständen zu betrachten.

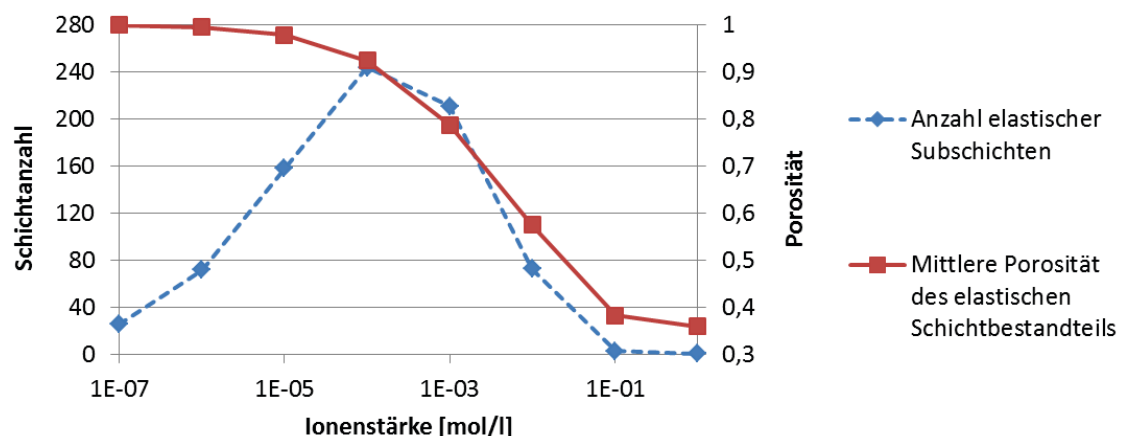
### 7.1. Messkonzept

Gemäß dem in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Konzept, ist die osmotische transmembrane Druckdifferenz  $\Delta\pi_M$  bei einer im Dead-End-Modus betriebenen Membran, im thermodynamischen Gleichgewichtszustand, maximal ausgeprägt. Wurde dieser Maximalwert für eine Membran experimentell bestimmt, darf  $\Delta\pi_M^{\max}$  für alle weiteren Gleichgewichtszustände als konstant betrachtet werden. Durch Subtraktion dieses Wertes kann somit jeder nachfolgend, unter denselben Filtrationsbedingungen ermittelte, Messwert auf einfache Weise um den Einfluss membranbedingter osmotischer Einflüsse korrigiert werden.

Alle in diesem Kapitel diskutierten Untersuchungen wurden ausschließlich mit NF270 Membranen durchgeführt, die gegenüber monovalenten Salzen eine verhältnismäßig geringe Rückhaltung von unter 50% besitzen. Die Erhöhung der Ionenstärke erfolgte durch Zugabe von 4 g NaCl pro Liter, was einer Ionenstärke von 0,14 mol/l entspricht. Die Konzentration wurde, für die gegebenen Filtrationsbedingungen (NF270, 50 LMH), so gewählt, dass dadurch ein osmotischer Druck aufgebaut wird, der im Bereich der durch die kolloidalen Foulingschichten erzeugten Druckverluste liegt. Der durch die Filtration einer entsprechenden NaCl-Lösung erzeugte osmotische Druckverlust liegt im Mittel bei 1,56 bar. Zur Erzeugung einer osmotischen Druckdifferenz in dieser Höhe, ist entsprechend der van't Hoff Beziehung, eine Salzkonzentration von 5,85 g/l bzw. 0,2 mol/l an der Membran notwendig<sup>1</sup>. Bei 25°C beträgt die Löslichkeit von NaCl in Wasser 6,16 mol/l (360 g/l) (Lide 2010). Fällungsreaktionen können demnach, für den angegebenen Konzentrationsbereich, auch bei maximal ausgeprägter CP weitestgehend ausgeschlossen werden. Weiterhin führt die Zugabe von NaCl in den eingesetzten Mengen zu keiner nachweisbaren Verringerung der Suspensionsstabilität (vgl. Kapitel 4.3.3.3). Yiantsios et al. zeigten, dass erst ab einer NaCl-Konzentration von etwa 1 mol/l mit einer messbaren Aggregation von Polystyrolpartikeln zu rechnen ist (Yiantsios 1998).

<sup>1</sup> Bei der Berechnung wurde berücksichtigt, dass im vorliegenden Dead-End Fall die Salzkonzentration im Permeat der Konzentration im Feed entspricht ( $\pi_p \neq 0$ ).

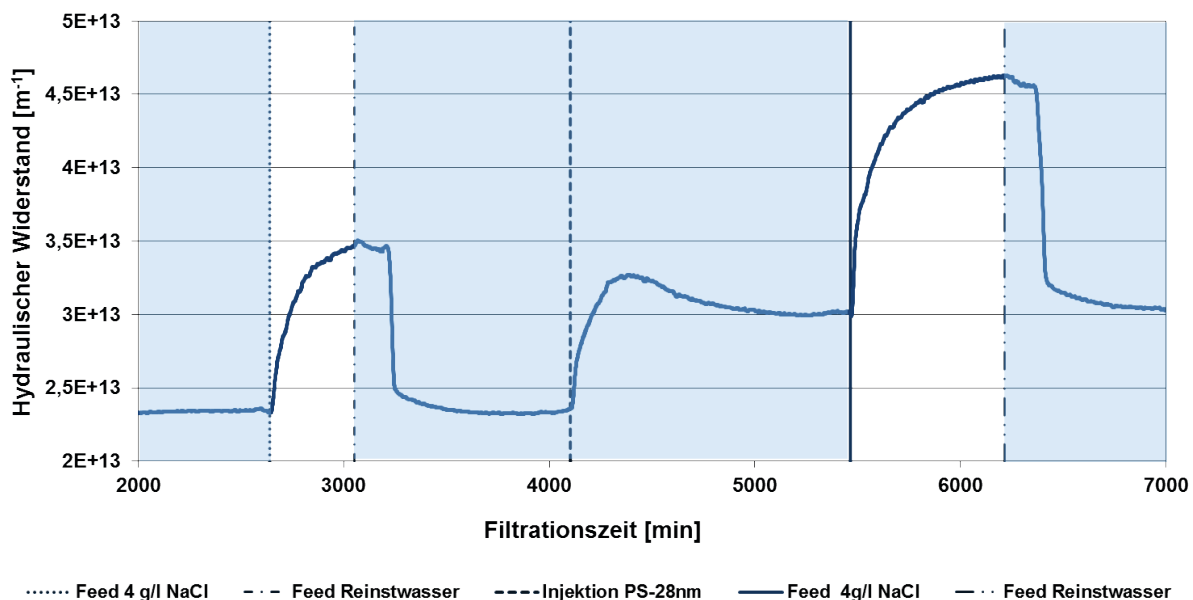
Um die Auswirkungen, die eine Anhebung der Ionenstärke in der angegebenen Höhe auf die Schichtstruktur hat, theoretisch abzuschätzen, wurde erneut das in Kapitel 5.1.1.1 beschriebene DLVO-basierte Hilfsmodell herangezogen. In Abb. 7-1 ist die Anzahl der Subschichten des elastischen Schichtbestandteils sowie dessen mittlere Porosität für eine kolloidale Schicht aus 28 nm PS-Partikeln als Funktion der Ionenstärke (Synonym der NaCl-Konzentration) aufgetragen. Es zeigt sich, dass die Anzahl der elastischen Subschichten zunächst mit der Ionenstärke ansteigt, bis die Reichweite elektrostatischer WW, durch die zunehmende Abschirmung, in den Wirkungsbereich der v.d.W.-Anziehung komprimiert wird. In Folge dessen sinkt die Reibungskraft (und damit die Anzahl der Subschichten des elastischen Schichtteils), die nötig ist, um die Potentialschwelle (vgl. Abb. 5-8) zu überwinden. Gleichzeitig nimmt, durch die reduzierte Reichweite der elektrostatischen Wechselwirkungen, die Porosität des elastischen Schichtbestandteils insgesamt ab. Bei einer Ionenstärke von mehr als 0,1 mol/l hat die Potentialschwelle ein Ausmaß erreicht, das durch die Reibungskräfte, welche die im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Foulingschichten erzeugen, nicht mehr überwunden werden kann. Diese Potentialschwelle ist jedoch in einem so geringen Abstand von der Partikeloberfläche lokalisiert, dass die Porosität des elastischen Schichtbestandteils (der in diesem Fall die gesamte Foulingschicht ausmacht) sich nicht mehr in nennenswertem Umfang von einer Schicht mit unmittelbarem Oberflächenkontakt unterscheidet. Bei der für Abb. 7-1 gewählten Form der Darstellung werden alle Subschichten, die eine minimale Porosität von 36 % Prozent unterschreiten nicht mehr als „elastisch“ betrachtet.



**Abb. 7-1: Einfluss der Ionenstärke auf die Eigenschaften des elastischen Schichtbestandteils**

Das konkrete quantitative Ergebnis der in Abb. 7-1 dargestellten Abschätzung ist in hohem Maße vom Einsatz der korrekten Materialkennzahlen abhängig. Unter der Voraussetzung, dass die DLVO-Theorie, in der angewendeten Form, den vorliegenden Sachverhalt mechanistisch korrekt beschreibt, darf trotzdem mit hoher Wahrscheinlichkeit angenommen werden, dass die Schichtporosität bei Ionenstärken  $> 0,1$  mol/l nur noch marginal durch elektrostatische WW beeinflusst wird.

Um die in den nachfolgenden Unterkapiteln dargestellten Untersuchungen korrekt auswerten zu können, ist es weiterhin unerlässlich, sicherzustellen, dass die Ionenstärke innerhalb des betrachteten Membransystems reversibel erhöht und gesenkt werden kann. Wie Abb. 7-2 zeigt, scheint die durch Zugabe von NaCl verursachte CP auf NF270 Membranen vollständig reversibel zu sein. Dieses Ergebnis bestätigt die Erkenntnisse einer von Wang et al. durchgeführten Studie zur Leistungsfähigkeit von Polyamid-Komposit-Membranen (Wang 2014b). Weiterhin zeigt Abb. 7-2, dass der hydraulische Widerstand einer konsolidierten Deckschicht aus PS-Partikeln durch eine temporäre Erhöhung der Ionenstärke ebenfalls nicht dauerhaft beeinträchtigt wird. Dies lässt vermuten, dass sich die strukturellen Eigenschaften, die den Widerstand der Schicht bestimmen, durch die zeitlich begrenzte Zugabe von Salzen nicht oder nicht nachhaltig verändern. Wie aus Abb. 7-3 ersichtlich ist, trifft Gleiches auch auf Alginatdeckschichten zu. Bei den farblich hervorgehobenen Bereichen in Abb. 7-2 und Abb. 7-3 handelt es sich um Phasen, in denen Reinstwasser filtriert wurde. In den nicht farblich gekennzeichneten Bereichen ist das Feed eine Reinstwasserlösung mit 4 g/l (0,068 mol/l) NaCl. Die unterschiedliche Dauer der einzelnen Filtrationsphasen hat betriebstechnische Gründe und keine signifikanten Auswirkungen auf die gemessene Größe<sup>1</sup>.



**Abb. 7-2: Reversibilität von Polarisierungseffekten (NF270) mit und ohne PS-Deckschicht**

Beim direkten Vergleich von Abb. 7-2 und Abb. 7-3 fällt auf, dass die Filtration identischer NaCl-Konzentrationen zu unterschiedlichen Widerstandsanstiegen führt. Die Ursache für diese Abweichung liegt in der von Membranprobe zu Membranprobe verschiedenen NaCl-Permeabilität. In den beiden dargestellten Fällen ist dieser Permeabilitätsunterschied maximal ausgeprägt.

<sup>1</sup> In jedem Fall gilt die in Kapitel 4.3.1 festgelegte Bedingung zur Stabilität des Messsignals (TMP).

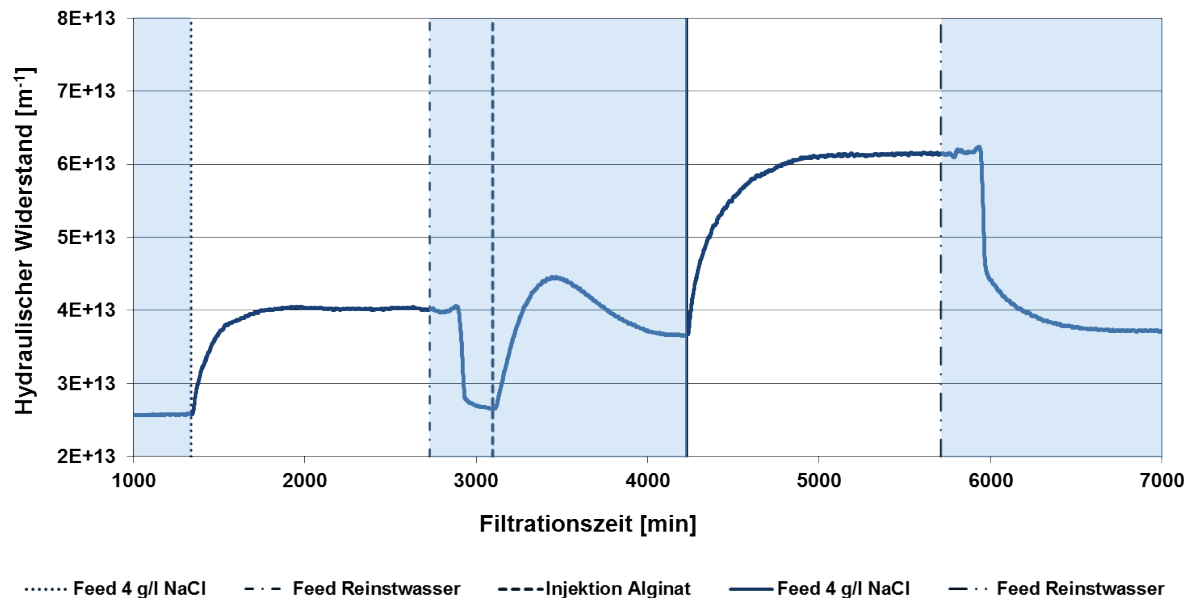


Abb. 7-3: Reversibilität von Polarisierungseffekten (NF270) mit und ohne Alginat-Deckschicht

### 7.1.1. Konzentrationspolarisation beim DE-Betrieb Salz rückhaltender Membranen – Experimentelle Validierung

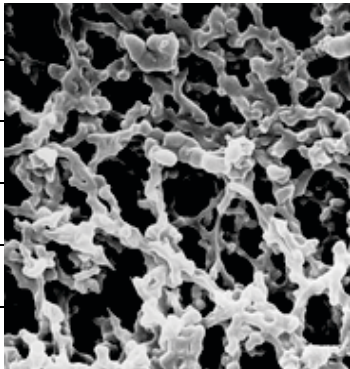
Um die Gültigkeit der in Kapitel 4.1.3 beschriebenen Modellvorstellung experimentell zu überprüfen, wurde zunächst für eine NF270 Membran der charakteristische Wert von  $\Delta\pi_M^{\max}$ , bei einem Flux von 50 LMH und einem Feed-Salzgehalt von 4 g NaCl/l, bestimmt. Mit  $\Delta\pi_M^{\max} = \Delta\pi_{CP}$  ergibt sich gemäß [3-68] ein für die jeweilige Filtrationssituation charakteristischer Wert für  $R_{CP}^*$ . Anschließend wurde die Filtration unterbrochen und eine MF-Membran mit definierter Porenstruktur (vgl. Tab. 7-1) und bekanntem (zuvor in separater Messung bestimmtem)  $R_F^*(MF)$  auf die NF-Membran aufgelegt<sup>1</sup>. Im Anschluss wurde die Filtration bei identischem Flux und Feed-Salzgehalt fortgesetzt. Die Porengröße und die ungeordnete Porenstruktur der ausgewählten MF-Membran entsprechen in etwa den Eigenschaften einer kolloidalen Deckschicht. Dementsprechend sollte die MF-Membran, gemäß [3-75], eine diffusionsbehindernde Wirkung besitzen. Wenn das in Kapitel 4.1.3 beschriebene Modell *nicht* zutrifft müsste dieser Effekt, entsprechend dem CEOP-Modell, zur Folge haben, dass die gleichzeitige Messung von  $R_{CP}^*$  und  $R_M^*(MF)$  zu einem Messergebnis führt, das von der Summe der separat bestimmten Messwerte abweicht. Die, im Verhältnis zu den in der Praxis üblicherweise vorliegenden kolloidalen Foulingschichten, hohe Dicke der MF-Membran sollte dabei zusätzlich verstärkend auf den gemessenen CEOP-Effekt wirken<sup>2</sup>. Auf Grund der formstabilen Struktur der Porenmembran ist dagegen nicht davon auszugehen, dass die Erhöhung der Ionenstärke den hydraulischen Widerstand, zum Beispiel durch elektrostatische Einflüsse, direkt beeinflusst. Ebenso ist keine nennenswerte

<sup>1</sup> Der tiefgestellte Index „F“ soll verdeutlichen, dass die MF-Membran hier als idealisiertes Modell einer Foulingschicht betrachtet wird.

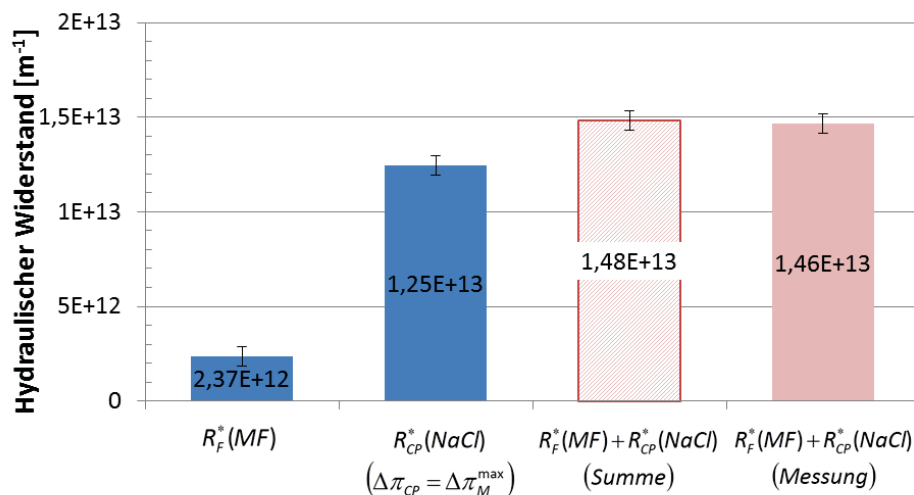
<sup>2</sup> CEOP ist vermutlich immer dann besonders relevant, wenn dicke und poröse kolloidale Foulingschichten mit geringem hydraulischem Widerstand vorliegen (Chong 2009).

Membraninaktivierung zu erwarten, da die starre MF-Membran vermutlich nur auf den ausgeprägtesten Rauigkeitserhebungen der NF-Membran aufliegt.

**Tab. 7-1: MF-Membraneigenschaften (Herstellerangaben)**

Millipore™ Membranfilter (VSWP)		
Filtertyp	Zellulosemischester MF	
Porosität	72 %	
Dicke der Membran	105 µm	
Porengröße	0,025 µm	
Benetzbarkeit	hydrophil	
Hersteller	Merck Millipore, Billerica (MA), US	

Wie Abb. 7-4 zeigt, unterscheidet sich der gemessene Gesamtwiderstand nicht signifikant von der Summe der beiden Einzelwiderstände<sup>1</sup>. Die Auflage einer Porenmembran, mit verhältnismäßig geringem Eigenwiderstand, führt demnach, im vorliegenden Fall, zu keinem messbaren, durch Kopplungseffekte hervorgerufenem, Anstieg von  $\Delta\pi_M^{\max}$  bzw.  $R_{CP}^*$ . Dieses Ergebnis bestätigt die in Kapitel 4.1.3 dargestellte Annahme zur CP in im Dead-End Modus betriebenen Filtrationssystemen.



**Abb. 7-4: Beeinflussung von  $R_{CP}^*$  durch eine membrannah, diffusionsbehindernde Struktur (MF-Membran) auf einer im DE-Modus betriebenen NF-Membran (es sind ausschließlich Gleichgewichtszustände abgebildet)**

<sup>1</sup> Der eingetragene Fehlerbalken kennzeichnet die maximale Fehlergrenze gemäß Kapitel 4.4.1.

## 7.2. Einfluss der Ionenstärke auf den hydraulischen Widerstand von in Reinstwasser gebildeten Foulingschichten

In Abb. 7-5 sind die hydraulischen Widerstände unterschiedlich zusammengesetzter Foulingschichten aufgetragen. Der mit „VE“ gekennzeichnete Messwert wurde nach Ende der Schichtbildungsphase (nach abgeschlossener Konsolidierung) in Reinstwasser gemessen. Anschließend wurde die Ionenstärke des Feed durch Zugabe von 4 g/l NaCl erhöht. Der nach Ende der Konditionierungsphase (vgl. Anhang 11.1) gemessene Wert ist unter der Bezeichnung „Salzl.“ angegeben.

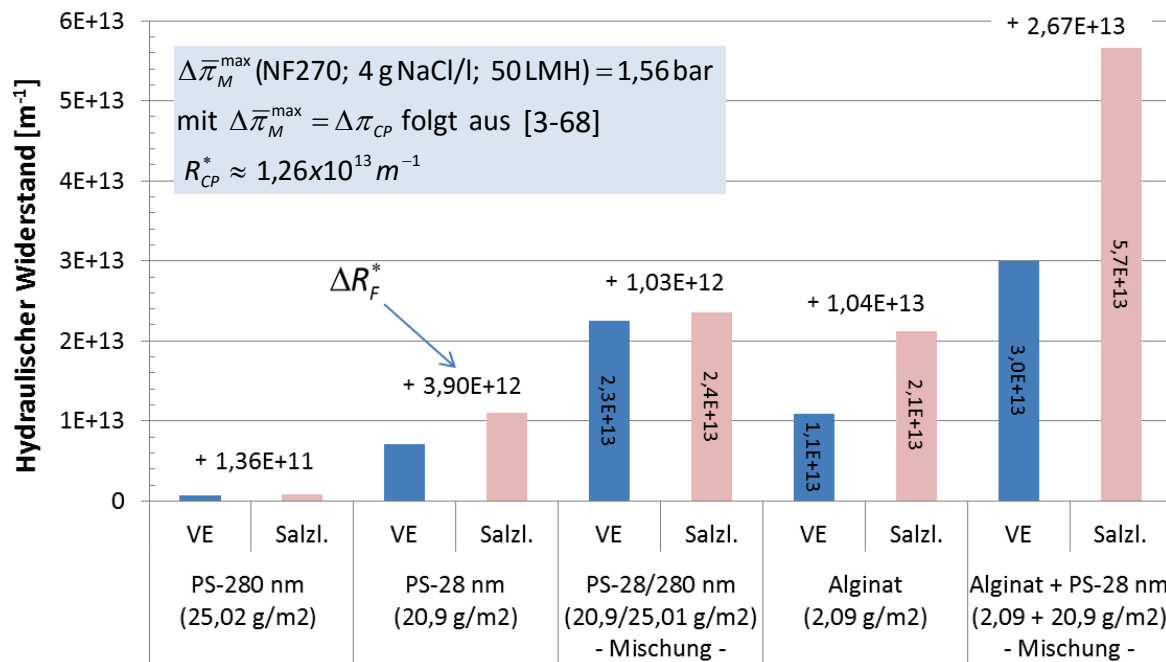


Abb. 7-5: Einfluss der Ionenstärke auf den hydraulischen Widerstand von in Reinstwasser gebildeten Foulingschichten

Bei den Alginat enthaltenden Schichten ist die Erhöhung der Ionenstärke mit einem drastischen Anstieg des hydraulischen Widerstandes ( $\Delta R_F^*$ ) verbunden. Im Falle der Mischung mit PS-Partikeln übertrifft dieser Anstieg sogar den durch die zugegebenen Salze erzeugten Widerstand der CP-Schicht  $R_{CP}^*$ . Ursache für diesen starken Anstieg ist hier vermutlich eine Änderung der Molekülkonformation. Entsprechend Jin et al. wird durch die Zugabe monovalenter Salze (NaCl) die freie Kohäsionsenergie von in wässriger Lösung vorliegenden Alginatmolekülen deutlich erhöht (Jin 2009). Dadurch steigt die Wahrscheinlichkeit, dass das Molekül mit sich selbst oder anderen seiner Art eine Bindung eingeht. Da der Knäuelungsgrad von der Anzahl der Bindungen abhängig ist, die ein Molekül mit sich selbst eingeht, liegt das Alginatmolekül in einer Lösung mit ausschließlich monovalenten Salzen in einer Knäuelform vor und besitzt mit einem Moleküldurchmesser von ungefähr 1 nm eine äußerst kompakte makromolekulare Konformation (Jin 2009)<sup>1</sup>. Vermutlich führt die durch  $Na^+$ -Ionen medatisierte Vernetzung der Alginatmoleküle

<sup>1</sup> In deionisiertem Wasser beträgt der gemessene Moleküldurchmesser (lineare Form) laut Jin et al. etwa 200 nm (Jin 2009).

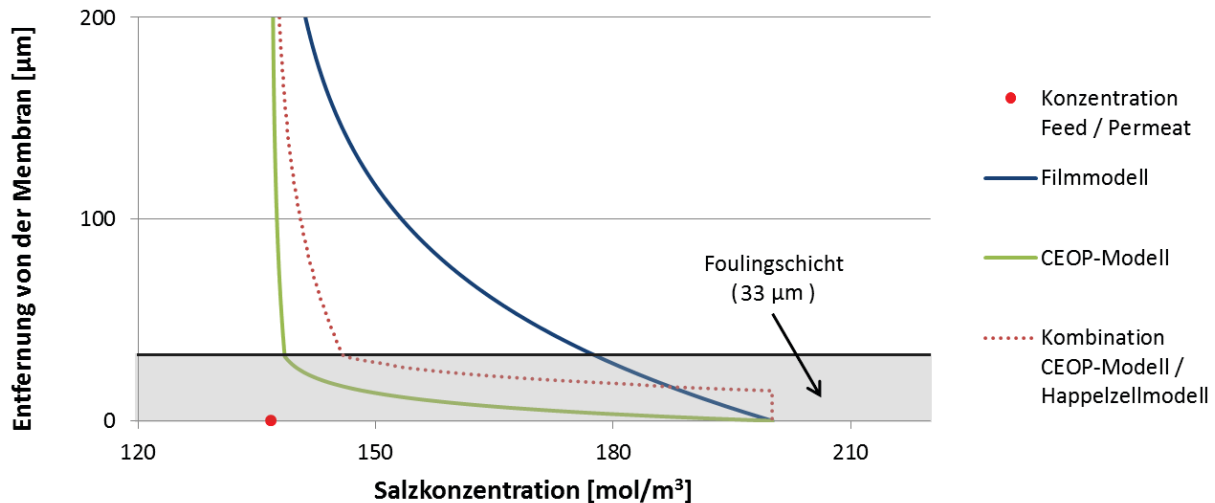
untereinander zusätzlich zu einer Verdichtung der Schicht und somit zu einem Anstieg des hydraulischen Widerstandes (vgl. (Sioutopoulos 2013)).

Bei den reinen PS-Deckschichten zeigt sich der Einfluss der Ionenstärke weniger deutlich. Dennoch ist bei den Deckschichten, die 28 nm PS-Partikeln enthalten, eine Beeinflussung in relevanter Größenordnung feststellbar. Hier kann eine Änderung der Partikelform als Ursache für den Widerstandsanstieg ausgeschlossen werden. Es ist jedoch möglich, dass durch die Abschirmung elektrostatischer Wechselwirkungskräfte die Schichtporosität insgesamt reduziert wird oder diese dazu führt, dass elektrostatisch stabilisierte Makroporen kollabieren. Gegen Letzteres spricht die Tatsache, dass der durch eine Erhöhung der Ionenstärke hervorgerufene Effekt vollständig reversibel zu sein scheint (vgl. Abb. 7-2).

Eine weitere Möglichkeit den gemessenen Einfluss der Ionenstärke zu erklären ist, dass es sich bei dem gemessenen Widerstandsanstieg weniger um einen Anstieg des hydraulischen Schichtwiderstandes, sondern vielmehr um eine Veränderung des hydraulischen Widerstandes der CP-Schicht  $R_{cp}^*$  entsprechend Kapitel 3.2.3.1 handelt. Dieser bisher nicht wissenschaftlich beschriebene Kopplungsmechanismus setzt voraus, dass die molekulare Reibung zwischen Wassermolekülen und Salzionen in Gegenwart einer Foulingsschicht verstärkt ist. Diese Verstärkung setzt jedoch eine Erhöhung der mittleren Salz-Konzentration in der CP-Schicht voraus. Bei ansonsten gleichen Filtrationsbedingungen (aktive Membranfläche, Flux und Feed-Salzgehalt sind konstant) ist dies ohne Veränderung der osmotischen Druckdifferenz<sup>1</sup> nur denkbar, wenn sich (vermutlich in Membrannähe) eine Schicht mit konstanter Salzkonzentration bildet. Während  $R_{cp}^*$  auf Grund der verhältnismäßig hohen Teilchendichte ein bedeutendes Ausmaß erreichen kann, ist die osmotische Druckdifferenz über diesen Schichtteil gleich null. Die Bildung einer solchen Zone ist zum Beispiel durch das, auf Grund der hohen Salzkonzentration, in Membrannähe verstärkte Auftreten von osmotisch bedingten Konvektionsströmen zu erklären. Auf Grund der intensiveren Durchmischung der membran nahen Zone ist die Konzentration hier im Mittel konstant. Eine schematische Darstellung dieses Zustandes liefert Abb. 7-6. Unter der Annahme, dass für den Schichtbestandteil mit konstanter Konzentration das Happel-Zellmodell gilt, lässt sich die hypothetische Schichtdicke ermitteln, die nötig ist um einen beliebigen gemessenen Widerstandsanstieg zu verursachen. Veranschlagt man für die Größe eines hydratisierten Salzionen einen Wert von  $0,24 \text{ nm}^{(2)}$ , so müsste eine Schicht mit einer konstanten Ionenkonzentration von  $0,2 \text{ mol/l}$  eine Dicke von etwa  $10 \text{ }\mu\text{m}$  aufweisen, um einen Widerstandsanstieg von  $3,9 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$  zu verursachen. Dieser Anstieg entspricht dem im Zusammenhang mit einer Erhöhung der Ionenstärke für eine Schicht aus 28 nm-PS gemessenen Wert. Diese Abschätzung beweist, dass durch eine (realistische) Konzentrationserhöhung ein zusätzlicher molekularer Reibungswiderstand erzeugt werden kann, der quantitativ als Erklärung für den, in Gegenwart von Salzen erhöhten, CP-Schichtwiderstand in Frage kommt.

<sup>1</sup> Entspricht der Bedingung für den Gleichgewichtszustand bei der DE-Filtration mit konstantem Membranflux.

<sup>2</sup> Dieser Wert entspricht dem Mittelwert der mittels der Stokes-Einstein-Beziehung aus den entsprechenden Diffusionskoeffizienten (Worch 1993) ermittelten Durchmessern für  $\text{Na}^+$  und  $\text{Cl}^-$ .

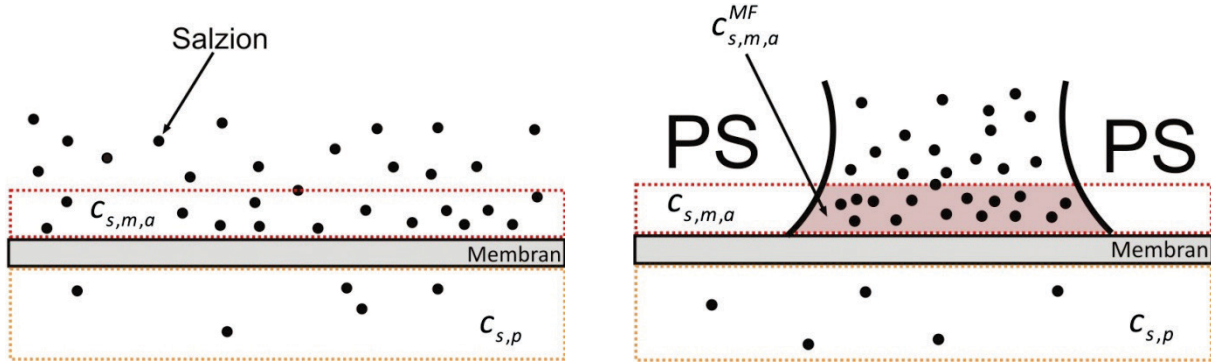


**Abb. 7-6: Konzentrationspolarisationsprofile entsprechend Filmmodell, CEOP-Modell und einer Kombination von CEOP-Modell (Zone mit gradueller Konzentrationsveränderung) und Happelzellmodell (homogen durchmischte, membrannahe Zone)**

Der Anstieg der Ionenkonzentration innerhalb der CP-Schicht lässt sich auch durch die foulingbedingte Membraninaktivierung erklären. In Kapitel 5.1.1 wurde die Möglichkeit aufgezeigt, dass durch aufliegende Foulantpartikel die permeable (aktive) Membranfläche reduziert wird. Da der konstante Membranflux  $\dot{J}_M$  sich nicht auf die aktive sondern auf die gesamte angeströmte Membranfläche bezieht, steigt, durch die partielle Inaktivierung, der Membranflux  $\dot{J}_{MF}$  an den permeablen Stellen der Membranoberfläche an. Der damit zusammenhängende Anstieg des hydraulischen Widerstandes der Membran wird als Grundabweichung gemessen. Im vorliegenden Fall (DE; Ggw.) entwickelt sich der Salzfluss proportional zum Wasserfluss (vgl. 4.1.3). Das heißt, durch die Membraninaktivierung muss der Salzfluss ebenfalls lokal ansteigen. Für Membranen des Lösungs-Diffusionstyps gilt, dass sich eine Steigerung der Salzpermeation nur durch eine Erhöhung der transmembranen Konzentrationsdifferenz erreichen lässt. Daher steigt die Salz-Konzentration an den permeablen Stellen der feedseitigen Membranoberfläche. Wie in Abb. 7-7 schematisch dargestellt bleibt bei dieser lokalen Konzentrationszunahme die Konzentrationsdifferenz über die Membran  $\Delta c_{s,M}$  und somit der transmembrane osmotische Druck  $\Delta \pi_{s,M}$  im Mittel konstant. Das CP-Profil ist jedoch unmittelbar von der Salzkonzentration an der Feedseite der Membran abhängig. Ein lokaler Anstieg von  $c_{s,m,a}$  hat demnach eine Veränderung des CP-Profiles und somit vermutlich eine Erhöhung der mittleren Salzkonzentration innerhalb der Porenräume der Foulingschicht zur Folge<sup>1</sup>.

<sup>1</sup> Hierbei wird vorausgesetzt, dass die Kapazität der Foulantpartikel Salzionen zu binden im (dynamischen) Gleichgewichtszustand vollständig erschöpft ist. Die Partikel sind mit Salzionen gesättigt.




 a) Membrannahe CP-Schicht *ohne* Foulung

 b) Membrannahe CP-Schicht *mit* Foulung

**Abb. 7-7: Einfluss von Foulung auf die Ionenverteilung in unmittelbarer Membrannähe**

Ist der Inaktivierungsgrad der Membranfläche bekannt, lässt sich die erhöhte Salzkonzentration  $c_{s,m,a}^{MF}$ , die sich im Gleichgewichtszustand an der Feedseite der permeablen Membranfläche ausbildet, auf Grund der Proportionalität zum Wasserflux, leicht anhand des durch Foulung lokal erhöhten Membranflux  $j_{MF}$  ermitteln:

$$c_{s,m,a}^{MF} = c_{s,m,a} \frac{c_{s,b} j_{MF}}{c_{s,b} j_M} = c_{s,m,a} \frac{j_{MF}}{j_M} \quad [7-1]$$

Auf Grund der betragsmäßigen Äquivalenz zwischen osmotischem und hydraulischem Druck lässt sich, für jeden beliebigen Punkt innerhalb der CP-Schicht, schreiben:

$$\pi_{CP}^{MF} = c_{s,m,a}^{MF} RT \quad [7-2]$$

Der zusätzliche, durch den erhöhten Salzgehalt innerhalb der Deckschicht (durch Reibung) erzeugte, Druckverlust  $\Delta\pi_{CP}^{MF}$  entspricht demnach:

$$\Delta\pi_{CP}^{MF} = (\pi_{CP}^{MF} - \pi_{CP}) - \pi_b \quad [7-3]$$

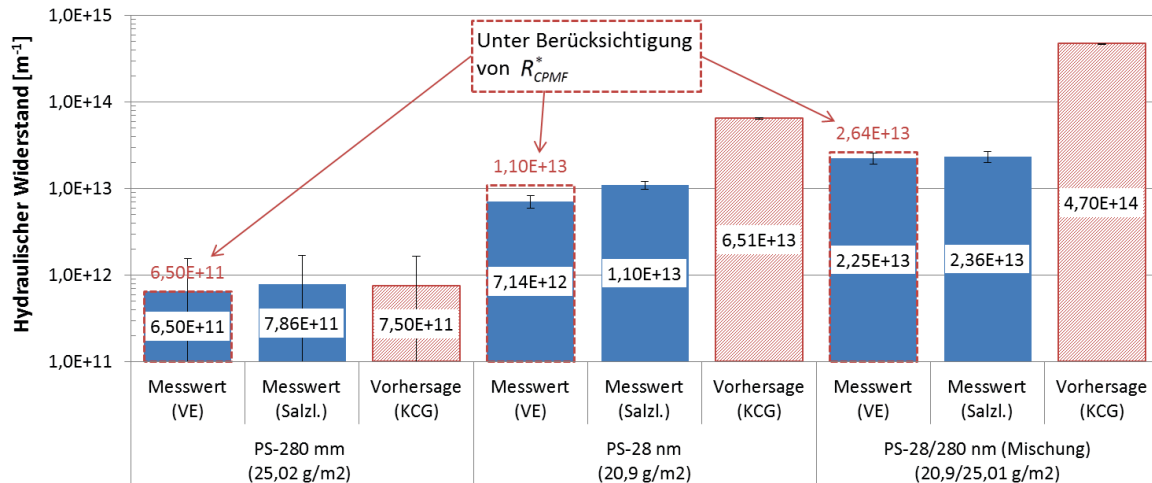
Schlussendlich ergibt sich der vom Inaktivierungsgrad der Membranfläche abhängige Anteil des hydraulischen (bzw. osmotischen) Widerstandes der CP-Schicht zu

$$R_{CPMF}^* = \frac{\Delta\pi_{CP}^{MF}}{\eta_w \cdot j_M} \quad [7-4]$$

Das Auftreten eines derartigen Mechanismus erklärt auch, dass der oftmals pauschal dem CEOP-Effekt zugeschriebene Synergieeffekt zwischen Foulung und CP nicht in jedem Fall zu dem Rückgang der gemessenen Salzurückhaltung der Membran führt, den der CEOP-Effekt (auf Basis des Lösungs-Diffusionsmodells) zwangsläufig verursachen müsste (vgl. z.B. (Chong 2007)).

An Hand der vorliegenden Messdaten kann nicht abschließend beurteilt werden, welcher der beiden beschriebenen Mechanismen (elektrostatisch bedingte Verringerung der Schichtporosität oder Erhöhung des CP-Schichtwiderstandes) maßgeblich für den in Gegenwart von Salzen gemessenen Anstieg des hydraulischen Widerstandes verantwortlich ist. Durch den Vergleich der Messwerte mit den entsprechenden Vorhersagen der KCG ( $\kappa = 5$ ;  $\varepsilon_F = 36\%$ ) sowie des zuvor beschriebenen Modells der Zunahme des

hydraulischen CP-Schichtwiderstandes (Inaktivierungsgrad (PS-280 nm): 0%; Inaktivierungsgrad (PS-28 nm; Mischung): 8,62%) lässt sich jedoch ggf. die Wahrscheinlichkeit für das Zutreffen der jeweiligen Widerstandsursache eingrenzen. In Abb. 7-8 ist daher der hydraulische Widerstand der reinen PS-Schichten aus Abb. 7-5 zusammen mit den entsprechenden Vorhersagen aufgetragen.



**Abb. 7-8: Einfluss der Ionenstärke auf den hydraulischen Widerstand von in Reinstwasser gebildeten partikulärer Foulingschichten – Vergleich mit Modellvorhersagen**

Das Ergebnis der KCG-Vorhersage, bei der eine Schichtporosität von 36% veranschlagt wurde, liegt für alle Schichten, die 28 nm-PS enthalten, deutlich oberhalb der entsprechend gemessenen Werte. Verglichen mit dieser deutlichen Abweichung fällt der Unterschied  $\Delta R_F^*$  zwischen den gemessenen hydraulischen Widerständen gleichartiger Schichten, die entweder mit Reinstwasser oder Salzwasser filtriert wurden, kaum ins Gewicht. Gemäß der Überlegungen in Kapitel 7.1 ist bei der Filtration einer Salzlösung mit der angewandten Konzentration von 4 g NaCl / l nicht davon auszugehen, dass die Schichtporosität in relevantem Umfang durch elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den PS-Partikeln beeinflusst wird. Daher ist es ebenso unwahrscheinlich, dass die festgestellten Abweichungen zwischen Messwerten und Modellvorhersagen vollständig durch eine dauerhafte Erhöhung der Schichtporosität auf Grund einer (reversiblen) elektrostatischen Distanzhaltung zwischen den Foulantpartikeln verursacht wird, die im Rahmen der KCG nicht berücksichtigt wird.

Dagegen ist der für PS-Schichten gemessene Unterschied  $\Delta R_F^*$  quantitativ in vollem Umfang durch das zuvor beschriebene Phänomen eines zusätzlichen, vom Inaktivierungsgrad der Membranfläche abhängigen, hydraulischen (bzw. osmotischen) Widerstandes zu erklären<sup>1</sup>. Berücksichtigt man den Einfluss der Inaktivierung auf den hydraulischen CP-Schichtwiderstand nach der zuvor beschriebenen Methode, so zeigen die in Reinstwasser gemessenen Werte, nach entsprechender Ergänzung um  $R_{CPMF}^*$ , eine gute Übereinstimmung mit den in Salzwasser gemessenen Werten (vgl. Abb. 7-8). Insbesondere bei der aus 28 nm Partikeln aufgebauten Schicht ist die Übereinstimmung nahezu vollständig. Dies ist ggf. dem

<sup>1</sup> Dieser Umstand beweist nicht die Bedeutungslosigkeit elektrostatischer Abstoßungskräfte für den hydraulischen Widerstand von in Reinstwasser konsolidierten Schichten, sondern stellt lediglich einen weiteren möglichen Erklärungsansatz dar.

Umstand geschuldet, dass der verwendete Inaktivierungsgrad von 8,62% für eben diesen Schichttyp ermittelt wurde. Um eine ebenso gute Übereinstimmung für die gemischte Deckschicht zu erzeugen, ist wahrscheinlich eine separate Messung des Inaktivierungsgrades für diesen Schichttyp erforderlich.

Die potentielle Beeinflussung des Schichtwiderstandes durch elektroosmotische Strömungen wurde bisher nicht berücksichtigt. Da der elektroosmotische Widerstand sinkt, wenn die Leitfähigkeit der filtrierten Lösung zunimmt (Abaza 1966, Michaels 1955), sollte der gemessene hydraulische Widerstand mit zunehmender Ionenstärke abnehmen. Da im vorliegenden Fall der gegenteilige Effekt beobachtet wird, tritt ein elektroosmotischer Widerstand entweder nicht in relevantem Umfang auf, oder wird von anderen Widerstandsmechanismen vollständig überlagert.

### **7.3. Einfluss der Ionenstärke bei der Schichtbildung**

Um bestimmen zu können in welcher Weise die Ionenstärke den hydraulischen Widerstand einer sich bildenden Deckschicht beeinflusst, muss zunächst festgestellt werden, in wie weit das Ausmaß der Grundabweichung von der Ionenstärke abhängig ist. Dazu wurden 28 nm PS-Partikel in einer Salzlösung (4 g/l NaCl in Reinstwasser) schrittweise auf eine NF270 Membran filtriert. In Abb. 7-9 ist die entsprechend gemessene Entwicklung des hydraulischen Widerstandes zusammen mit einer auf dieselbe Weise in Reinstwasser gebildeten Schicht aufgetragen. In beiden Fällen existiert eine lineare Beziehung zwischen der Beladungszunahme und dem Anstieg des hydraulischen Widerstandes. Bei der in Salzwasser gebildeten Schicht fällt die Grundabweichung jedoch nur etwa halb so hoch aus wie bei der in Reinstwasser gebildeten Schicht. Der bei einem Schichtaufbau in Reinstwasser festgestellte Inaktivierungsgrad (8,6%) liegt demnach deutlich höher als bei einer Schichtbildung in Salzwasser (4,3%). Sieht man von der im Zusammenhang mit der Extrapolation stehenden Unsicherheit als Ursache ab, ist dieses Ergebnis entweder auf eine natürliche Variabilität der Oberflächenstruktur der verwendeten Membranen zurückzuführen<sup>1</sup> oder darauf, dass die durch ionische Abschirmung geringfügig destabilisierten PS-Partikel in einer Salzlösung weniger stark dazu tendieren in Oberflächenrauheiten einzudringen.

---

<sup>1</sup> Der Stichprobenumfang reicht nicht aus, um diese Möglichkeit auszuschließen.

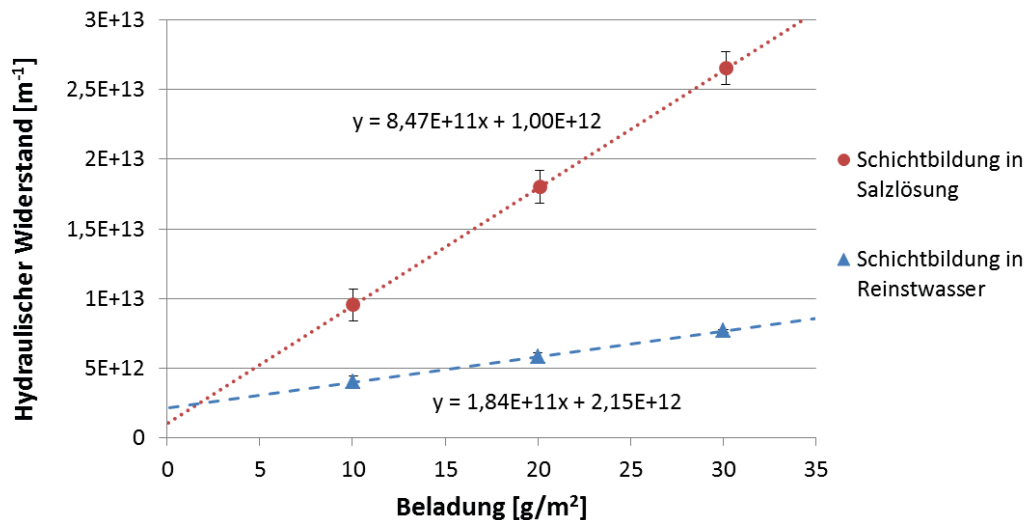


Abb. 7-9: Abhängigkeit der Grundabweichung von der Ionenstärke (PS-28 nm)

In Abb. 7-10 ist der hydraulische Widerstand von 28 nm PS-Schichten aufgetragen, die bei unterschiedlichen Ionenstärken gebildet und vermessen wurden. Obwohl die Membranbeladung in allen dargestellten Fällen einheitliche  $30 \text{ g}/\text{m}^2$  beträgt, weichen die Messwerte stark voneinander ab. Die Abweichung zwischen den in Reinstwasser gebildeten Schichten lässt sich durch die in Kapitel 7.2 beschriebenen Mechanismen erklären.

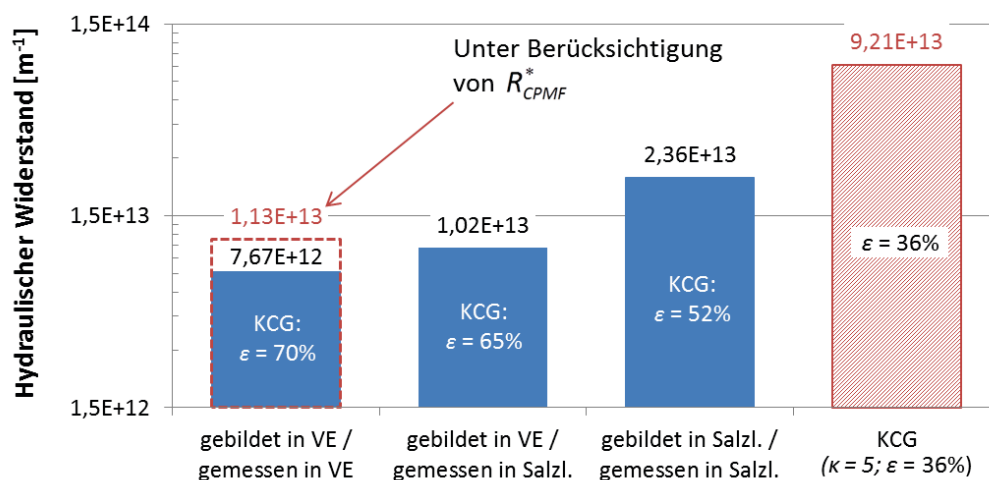


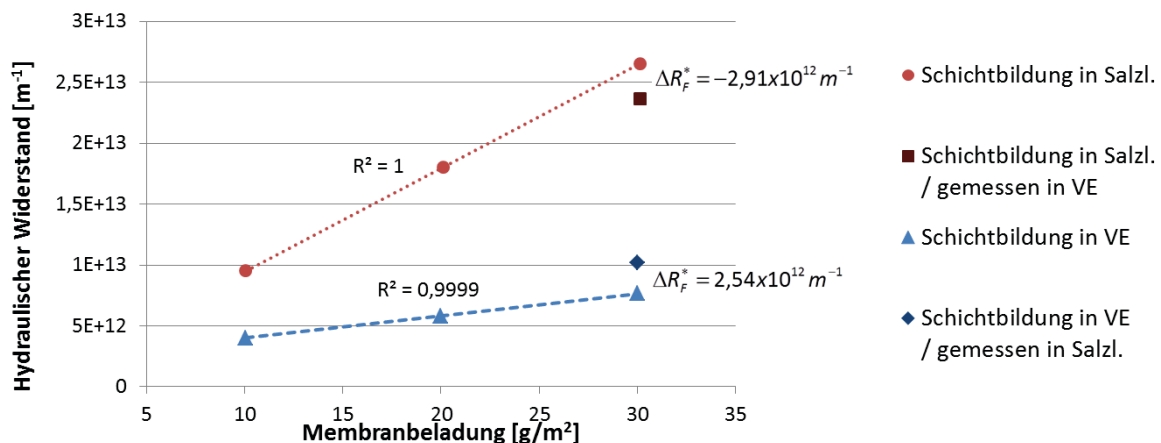
Abb. 7-10: Abhängigkeit des hydraulischen Schichtwiderstandes (PS-28 nm;  $30 \text{ g}/\text{m}^2$ ) von der während der Schichtbildung vorliegenden Ionenstärke

Der abermals um mehr als den Faktor 2 erhöhte Widerstand der in Salzwasser gebildeten Deckschicht lässt dagegen nur die Schlussfolgerung zu, dass die widerstandsbestimmende Schichtstruktur in der Bildungsphase weit stärker durch die Ionenstärke beeinflusst wird, als dies bei einer bereits konsolidierten Deckschicht der Fall ist. Da der verhältnismäßig hohe gemessene Widerstand der in Salzwasser gebildeten Deckschicht trotzdem deutlich niedriger ausfällt als die entsprechende Vorhersage der KCG, scheint die Partikelschicht auch in diesem Fall eine höhere Porosität zu besitzen als die bei der Anwendung der KCG veranschlagten 36%. Berechnet man, ausgehend von der Gültigkeit der KCG, anhand der entsprechenden Messwerte die Porositäten der bei unterschiedlichen Ionenstärken gebildeten Deckschichten, ergeben sich (unter Berücksichtigung der zuvor dargestellten Grundabweichungen) die in Abb. 7-10 dargestellten Werte. Da alle ermittelten Porositäten

oberhalb von 47,6% <sup>(1)</sup> liegen, ist auch bei einer Schichtbildung in Salzwasser nicht davon auszugehen, dass sich Deckschichten mit einer dichtesten Anordnung (Packung) der kugelförmigen PS-Partikel bilden. Vielmehr scheint die Ausbildung der makroskopischen Foulingschichtstruktur in Gegenwart von Salzen (während der Schichtbildungsphase) derart beeinflusst zu werden, dass im Mittel dichtere Foulingschichten mit höherem hydraulischem Widerstand entstehen. Dieses Phänomen lässt sich z.B. durch die destabilisierende Wirkung der Salzionen erklären. Demnach treten, in Gegenwart von (chaotropen) Salzen, Umlagerungsvorgänge in geringerem Umfang auf, wodurch die Wahrscheinlichkeit der Bildung von hydrodynamisch optimierten Schichtstrukturen (mit geringem hydraulischem Widerstand) abnimmt<sup>2</sup>. Ggf. führen auch osmotisch bedingte Konvektionsströme, die sich an der Membranoberfläche zwischen Regionen mit unterschiedlichem Salzgehalt ausbilden (vgl. Kapitel 3.2.4.3), zu einer Durchmischung der (während der Schichtbildungsphase) fluiden Partikelschicht, was zum Beispiel die Bildung von Makrokanälen verhindert und so zur Entstehung homogenerer Schichtstrukturen führt.

Stellt man die Filtration, nach abgeschlossener Schichtbildungsphase in Salzwasser, auf einen salzfreien Feed um, nimmt der Schichtwiderstand geringfügig ab, erreicht dabei jedoch nicht das Niveau einer in salzfreier Lösung gebildeten Deckschicht (vgl. Abb. 7-11). Dieses Ergebnis belegt, dass die Beeinflussung des Schichtwiderstandes, die durch eine Erhöhung der Ionenstärke während der Schichtbildungsphase verursacht wird, größtenteils irreversibel ist.

Eine Reduzierung des Slipeffektes (z.B. auf Grund spezifischer Akkumulation von Ionen an den Porenwandungen (Huang 2007, 2008)) sowie elektrostatisch bedingte Porositätsänderungen scheiden daher, auf Grund ihrer vermutlich guten Reversibilität, als Ursache für den Widerstandsanstieg während der Schichtbildungsphase aus.



**Abb. 7-11: Reversibilität des ionenstärkeabhängigen Anteils des hydraulischen Widerstandes**

Bei Betrachtung von Abb. 7-11 fällt weiterhin auf, dass der reversible Anteil ( $\Delta R_F^*$ ) der von der Ionenstärke abhängigen Widerstandsänderung, unabhängig davon zu sein scheint, ob das Salz nach erfolgter Schichtbildung ausgespült oder zugegeben wird. Der Änderungsbetrag, von (im Mittel)  $2,7 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$ , entspricht dabei lediglich 17% der gesamten

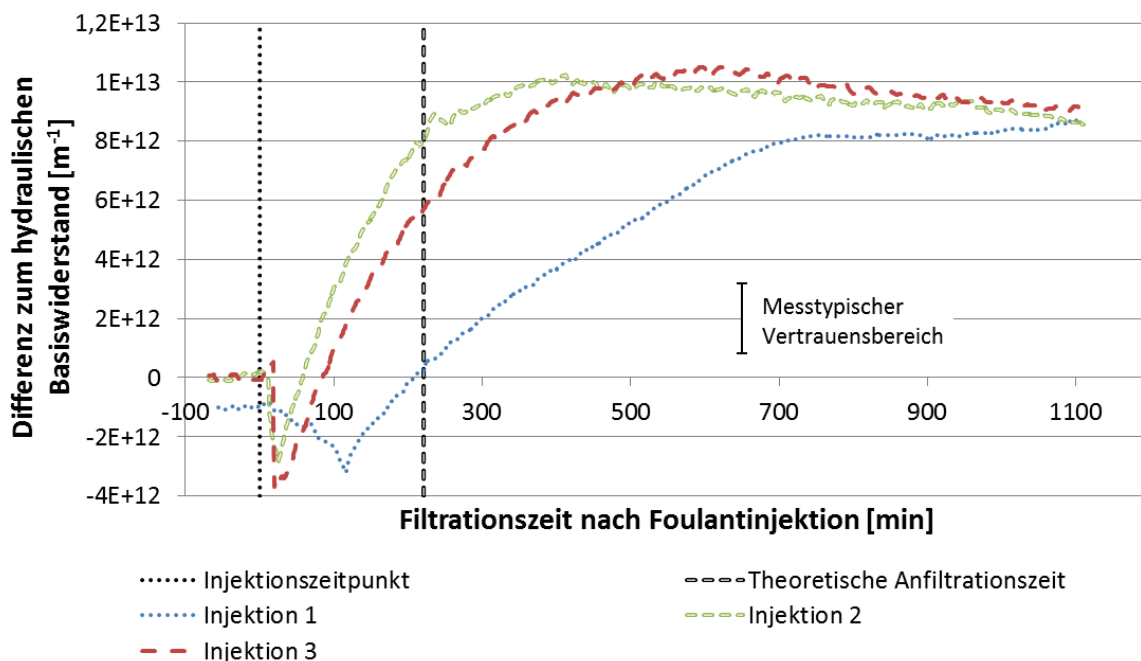
<sup>1</sup> Dieser Wert entspricht der höchst möglichen Porosität aller dichtesten Kugelpackungen (kubisch primitive Kugelpackung).

<sup>2</sup> Die in Kapitel 7.3.1 dargestellten Ergebnisse zeigen, dass die Länge der Schichtbildungsphase mit dem Salzgehalt ansteigt. In Anbetracht dessen ist diese Erklärung eher als unwahrscheinlich anzusehen.

Differenz der jeweils bei identischer Ionenstärke und Beladung gemessenen Widerstände. Im vorliegenden Fall wird die (im Zusammenhang mit einer Variation der Ionenstärke während der Schichtbildung auftretende) Widerstandsänderung demnach überwiegend durch die Änderung der Schichtstruktur verursacht. Reversible elektrostatische oder elektrokinetische Effekte tragen dagegen nur nachrangig zur Widerstandsänderung bei.

### 7.3.1. Zeiteffekt

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, dass die Struktur einer kolloidalen Deckschicht stark davon abhängt, welche Ionenstärke während der Schichtbildung vorherrscht. Es ist daher gut möglich, dass sich diese Abhängigkeit auch durch eine von der Schichtbildung in Reinstwasser verschiedene Entwicklung des hydraulischen Widerstandes in dieser Phase widerspiegelt. In Abb. 7-12 ist die zeitliche Entwicklung des hydraulischen Widerstandes für drei aufeinander folgende Injektionen von jeweils  $10 \text{ g/m}^2$  PS-28 nm während der Filtration einer Salzlösung ( $4 \text{ g/l NaCl}$  in Reinstwasser) dargestellt. Um die Kurvenverläufe besser miteinander vergleichen zu können sind die kontinuierlich gemessenen Werte als Differenzen zum jeweiligen Basiswiderstand aufgetragen, der zum Zeitpunkt der entsprechenden Partikelinjektion vorlag. Bei der ersten Injektion wurde zusätzlich der Einfluss der Grundabweichung berücksichtigt, indem der jeweilige Basiswiderstand um den Wert der entsprechenden Grundabweichung ( $1,00 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$  bei Filtration in Salzlösung; vgl. Abb. 7-9) reduziert wurde.



**Abb. 7-12: Veränderung des hydraulischen Foulingschichtwiderstandes während der Schichtbildungsphase in Salzwasser ( $4 \text{ g/l NaCl}$  in Reinstwasser) - wiederholte Injektion von  $10 \text{ g/m}^2$  PS-28 nm**

Bei der Schichtbildung in Salzwasser tritt der in Reinstwasser<sup>1</sup> nicht beobachtete Fall auf, dass der gemessene hydraulische Schichtwiderstand unmittelbar nach Partikelzugabe

<sup>1</sup> Eine zu Abb. 7-12 analoge Darstellung für die Schichtbildungsphase in Reinstwasser liefert Anhang 11.4.

zeitweilig unter den jeweiligen Basiswiderstand abfällt. Betrachtet man den Membranwiderstand als konstant, ist dieser Effekt nur dadurch zu erklären, dass sich der hydraulische (bzw. osmotische) Widerstand der zu diesem Zeitpunkt bereits stationär ausgebildeten CP-Schicht (zumindest zeitweilig) reduziert.

Vermutlich hängt diese Reduktion mit dem Eindringen von PS-Partikeln in die CP-Schicht zusammen, wodurch das Konzentrationsprofil der CP-Schicht gestört wird. Diese Störung lässt sich z.B. durch den nachfolgend beschriebenen Mechanismus erklären:

Durch in die CP-Schicht eindringende PS-Partikel wird ein dem Partikelvolumen entsprechendes Salzwasservolumen verdrängt. Dadurch dehnt sich die CP-Schicht zeitweilig aus, wobei die absolute Molmasse innerhalb der CP-Schicht erhalten bleibt (der hydraulische Widerstand der CP-Schicht bleibt demnach konstant). Da sich die Kolloide an der Membranoberfläche akkumulieren, wird dabei hauptsächlich stark salzhaltiges Wasser aus den membrannahen Bestandteilen der CP-Schicht verdrängt (dies entspricht einer Durchmischung der CP-Schicht). Dadurch sinkt in dem unmittelbar an die Membranoberfläche angrenzenden Volumenelement kurzfristig die Anzahl der Salzionen und dadurch der transmembrane osmotische Widerstand<sup>1</sup>. Da die im Aufbau befindliche Partikelschicht, unmittelbar nach Beginn der Kolloid-Injektion, noch keinen relevanten hydraulischen Widerstand erzeugt, macht sich die Abnahme von  $\pi_M$  deutlich im Kurvenverlauf bemerkbar.

Die durch das Eindringen der Partikel in die CP-Schicht initiierten Umwälzungsprozesse erklären auch, warum der Schichtbildungsvorgang bei erhöhter Ionenstärke länger zu dauern scheint. Eine mit der Ionenstärke ansteigende Zeitspanne bis zum Erreichen eines thermodynamischen Gleichgewichtszustandes wird auch von Han und Lin bei der UO-Filtration von kolloidalem Silikat (300 nm) in Gegenwart verschiedener monovalenter Salze beschrieben (Han 2009).

---

<sup>1</sup> Da sich zum Zeitpunkt der Messung noch kein neues thermodynamisches Gleichgewicht eingestellt hat, ist dieser Zustand auch unter den vorliegenden Messbedingungen (DE; konstanter Flux) zeitweilig möglich.

## 8. Ingenieurtechnische Bedeutung der Ergebnisse

Korrekte mechanistische Modelle sind die Grundlage für die effiziente Auslegung und Optimierung aller Arten von verfahrenstechnischen Prozessen. Die hydraulischen Widerstandsmodelle, die zur Beschreibung und zur Abschätzung der Auswirkungen von Oberflächenfouling auf Entsalzungsmembranen eingesetzt werden, basieren jedoch häufig auf Vorstellungen, die für makroskopische Partikelschichten entwickelt wurden. Die in der vorliegenden Arbeit dargestellten Ergebnisse zeigen, dass derartige Modelle im kolloidalen Größenbereich nur sehr eingeschränkt anwendbar sind. Da Teilchen dieser Größenordnungen bei der membrangebundenen Entsalzung von besonderer Relevanz sind, bedarf es in diesem Bereich ggf. einer Neubewertung der Bedeutung von Oberflächenfouling für den im allgemeinen Zusammenhang mit Fouling auftretenden Leistungsverlust von Filtrationssystemen. Eine zutreffende Bewertung ist dringend notwendig, um zielgerichtete Kosten-Nutzen-Strategien bei der Entwicklung und großtechnischen Umsetzung von Anti-Fouling Verfahren zu ermöglichen. Die vorliegenden Ergebnisse liefern hierzu wertvolle Erkenntnisse. So konnte gezeigt werden, dass der hydraulische Widerstand kolloidaler Foulingschichten durchaus relevante Ausmaße annehmen kann, dabei jedoch in weit bedeutenderem Umfang von der Größe, der Verteilung und den physikochemischen Eigenschaften der am Schichtaufbau beteiligten Substanzen abhängig ist als bisher angenommen. Es zeigte sich auch, dass der Schichtwiderstand in beträchtlichem Umfang von zeitlichen Aspekten während der Schichtbildung beeinflusst wird. In entsprechenden Experimenten konnte diesbezüglich zum Beispiel nachgewiesen werden, dass die widerstandsbestimmende Schichtstruktur von der zeitlichen Abfolge abhängig ist, in der unterschiedliche Partikelgrößen an der Membran abgelagert werden. Da sich durch das vorgestellte Messkonzept die Bildung von unterschiedlichen Schichtstrukturen verhältnismäßig einfach verwirklichen lässt, ist es zukünftig denkbar für die im jeweiligen Anwendungsfall vorliegenden Filtrationsbedingungen optimale Schichtstrukturen, mit möglichst geringem Widerstand, zu identifizieren. Die Bildung derartiger Schichten kann in der betrieblichen Praxis zum Beispiel durch die gezielte, zeitlich begrenzte, Dosierung entsprechender Partikelgrößen beeinflusst werden. Dadurch lassen sich, zum Beispiel nach erfolgter chemischer Reinigung, entsprechende kolloidale Grundstrukturen auf der noch unbelasteten Membran bilden, auf Basis dessen sich im nachfolgenden Regelbetrieb eine Foulingschicht mit insgesamt geringerem Widerstand entwickelt, als dies ohne die vorhandene Grundstruktur der Fall gewesen wäre (vgl. auch (Hamad 2014)). Bei diesen Betrachtungen ist auch der beschriebene Einfluss der Membranflächeninaktivierung durch angelagerte Foulantpartikel zu berücksichtigen. Dieser, bisher bei Entsalzungsmembranen kaum beschriebene Vorgang, stellt ein Problem analog zum Einfluss der Porenverblockung bei Porenmembranen dar, welches bei der Auswertung von Filtrationsexperimenten zukünftig vermehrt beachtet werden muss. Eine weitere Möglichkeit die in dieser Arbeit dargestellten Erkenntnisse für die Entwicklung von spezialisierten Anti-Fouling Strategien zu nutzen, liegt darin, die identifizierten zeitlichen Abhängigkeiten bei der Schichtbildung gezielt einzusetzen, um die irreversible Konsolidierung der Foulingschicht, z.B. durch eine alternierende Betriebsweise der CF-Filtrationsanlage zu verzögern und im Idealfall ganz zu verhindern. Hierbei würde die Schichtbildungszeit zunächst, mit an die realen Filtrationsbedingungen angepassten operativen Einstellungen, mittels des beschriebenen Dead-End Verfahren bestimmt. Im Anschluss würde die Variation von Flux und Cross-Flow Geschwindigkeit derart auf die ermittelte Schichtbildungszeit abgestimmt, dass die



Konsolidierung unterbunden wird, bevor diese ein irreversibles Stadium erreicht hat. Weiterhin kann die nachgewiesene Wechselbeziehung zwischen Fouling und (ionischer) Konzentrationspolarisation ggf. zur gegenseitigen Minimierung der entsprechenden Widerstandsbeiträge genutzt werden. So ist es denkbar, dass durch die gezielte Dosierung von speziell ausgewählten Kolloiden („CP-Störer“), die (im CF-Betrieb) wenig oder gar nicht zur Foulingschichtbildung beitragen (die ein geringes Foulingpotential besitzen), Verwirbelungsprozesse an der feedseitigen Membrannähe induziert werden, die den CP-Schichtaufbau stören und somit den CP-Schichtwiderstand dauerhaft reduzieren. Betrachtet man CP als Vorstadium der Foulingschichtbildung können größere Partikel ggf. in ähnlicher Weise gezielt eingesetzt werden, um die Foulingschichtbildung bereits in der Entstehungsphase zu unterbinden. Die destabilisierende Wirkung des Feed-Spacers auf das im feedseitigen Fließkanal vorliegende Strömungsfeld wird häufig als essentielle CP- und foulinglimitierende Größe angeführt. Da diese Wirkung durch die Zugabe einer dispergierten Phase mit geringem Foulingpotential vermutlich verstärkt wird, könnte die Entwicklung neuer Spacer-Geometrien demnach verstärkt nach hydrodynamischen Gesichtspunkten erfolgen, die vorrangig darauf zielen, den Reibungsdruckverlust im Fließkanal zu minimieren (vgl. Kapitel 3.2.3.2). Sofern dies ökonomisch sinnvoll ist, ist es auch denkbar, die CP-Störer durch ein geeignetes Trennverfahren aus dem Konzentratstrom zurückzugewinnen und entsprechend wiederzuverwenden.

### **8.1. Technische Anwendungsbeispiele für das entwickelte Messkonzept**

Das in dieser Arbeit genutzte Messkonzept wurde entwickelt, um grundlegende mechanistische Zusammenhänge zwischen Fouling beeinflussenden Größen bei der membrangestützten Entsalzung zu untersuchen. Das Messsystem wurde dazu technisch so ausgelegt, dass die Anzahl der potentiellen Einflussgrößen auf ein Minimum reduziert ist und das Ausmaß der verbleibenden Größen gut kontrolliert werden kann. Da bei den so erzeugten Ergebnissen wenig systemspezifische Artefakte zu berücksichtigen sind, ist die Identifizierung von Korrelationen zwischen den kontrollierten Einflussgrößen auf vergleichsweise einfache Weise möglich. Auf Grund dieser speziellen Eigenschaft eignet sich das vorgeschlagene Messkonzept ggf. auch als Basis für die Entwicklung neuartiger (Fouling-) Indizes. Bei der Beurteilung der Foulingneigung von Rohwässern kommen bisher meist der „Silt Density Index“ (SDI), der „Modified Fouling Index“ (MFI) (Nahrstedt 2008, Schippers 1980) oder Variationen dieser Verfahren (Alhadidi 2011, Boerlage 2004, Khirani 2006, Sim 2010) zum Einsatz. Bei all diesen Verfahren werden Porenmembranen mit vernachlässigbarer Salzurückhaltung verwendet, deren Eigenschaften nur bedingt mit denen von Entsalzungsmembranen übereinstimmen. In Folge dessen ist die Aussagekraft bezüglich Wechselwirkungen zwischen Foulingschicht und Entsalzungsmembran beschränkt. Auch das bei Entsalzungsmembranen nur bedingt relevante Problem der Porenverblockung kann hier dazu führen, dass das Foulingpotential der getesteten Wässer, insbesondere bei hohen Anteilen kolloidaler Inhaltsstoffe, falsch eingeschätzt wird. Weiterhin werden bei klassischen SDI/MFI-Messungen Wechselwirkungen zwischen CP- und Foulingschicht nicht berücksichtigt. Die Übertragbarkeit auf den jeweiligen realen Filtrationsfall ist daher in jedem Fall kritisch zu beurteilen. Mit dem vorgeschlagenen Messsystem ist die Berücksichtigung derartiger (Kopplungs-) Effekte dagegen mit vergleichsweise geringem technischem Aufwand (auch automatisiert) möglich. Durch eine Standardisierung des Messverfahrens kann eine weitgehende Vergleichbarkeit der generierten Ergebnisse gewährleistet werden. Mit der Schichtbildungszeit liegt darüber hinaus eine verhältnismäßig

einfach zu bestimmende Größe vor, die den zu entwickelnden Foulingindex um eine dynamische Komponente ergänzt. Diese Zusatzinformation kann beispielsweise genutzt werden, um eine an die Foulingsituation angepasste optimale Betriebsweise der Filtrationsanlage abzuleiten.

Eine weitere Anwendungsmöglichkeit des Messverfahrens besteht in der Charakterisierung von Membranmaterialien. Da bisher kein standardisiertes Verfahren zur Beurteilung der Trenn- und Leistungseigenschaften von salzrückhaltenden Membranmaterialien existiert, sind die von unterschiedlichen Herstellern angegebenen Werte nur bedingt miteinander vergleichbar. Mit Hilfe des in dieser Arbeit beschriebenen Dead-End-Filtrationsverfahrens ist es auf einfache Art und Weise möglich, die effektive bzw. intrinsische Salzurückhaltung reproduzierbar zu ermitteln. Dazu ist als einziger Messwert der Anstieg des Gleichgewichts-Transmembrandruck zu bestimmen, welcher sich mit der Umstellung von einem salzfreien auf einen Feed mit bekannter Salzkonzentration ergibt. Anhand dessen lässt sich die Konzentrationsdifferenz mittels eines beliebigen Osmose-Modells (z.B. dem van't Hoff Gesetz) bestimmen. Hieraus ergibt sich unmittelbar die intrinsische Rückhaltung der untersuchten Membran. Eine Bilanzierung der Salzkonzentrationen entfällt. Da es sich, im Gegensatz zu der meist angegebenen scheinbaren Rückhaltung, bei der intrinsischen Rückhaltung um eine Materialeigenschaft handelt, die von den Betriebsumständen (weitestgehend) unabhängig ist, ist dies eine gut vergleichbare Größe. Es ist auch denkbar, in ähnlicher Weise die Selektivität von Membranen zu ermitteln. Durch die zeitgleiche Filtration unterschiedlicher Stoffe sowie der Möglichkeit der Messung unter (reproduzierbar generierbaren) Foulingbedingungen, kann dabei auch der Einfluss von Ko-Transportprozessen oder anderen von Fouling- und/oder CP abhängigen Vorgängen berücksichtigt werden. Der Inaktivierungsgrad kann dabei zusätzlich als Indikator dafür betrachtet werden, in wie weit die Rauheit der verwendeten Membran, das durch eine bestimmte Rohwasserzusammensetzung verursachte Fouling beeinflusst.

Ein weiteres potentiell Einsatzgebiet stellt die Quantifizierung der Rückhaltung von Membranen gegenüber Spurenstoffen dar, deren chemisch-analytischer Nachweis in der Wasserphase auf Grund ihrer geringen Konzentration nur bedingt möglich ist. Die Rückhaltung wird hierbei indirekt an Hand des durch CP verursachten Druckverlustes ermittelt, der bei der Filtration einer Reinstwasserlösung des entsprechenden Spurenstoffes entsteht.

## 9. Ausblick

Die dargestellten Ergebnisse und Überlegungen werfen zahlreiche Fragen auf, die anhand der Messwerte nicht abschließend beantwortet werden können. So bleibt letztlich ungeklärt, ob es sich bei den vermessenen kolloidalen Foulingschichten um Schichten mit homogener oder heterogener Porengrößenverteilung handelt. Erst wenn diese Frage zweifelsfrei beantwortet ist, ist eine abschließende Validierung der in Kapitel 6 vorgeschlagenen Modellvorstellungen möglich. Eine potentielle Möglichkeit, den mikroskopischen Aufbau der Schichtstruktur in-situ zu betrachten, liegt in der Anwendung der Kernspinresonanzspektroskopie (Hieke 2009, Vrouwenvelder 2009). Kooperative Forschungsvorhaben mit entsprechend spezialisierten Partnern sind derzeit in Planung. Weiterhin ist nicht gesichert, ob sich die dargestellten Ergebnisse unter CF-Bedingungen reproduzieren lassen und in wie weit die entwickelten Modellvorstellungen auf praktisch relevante Betriebsbedingungen übertragbar sind. So liefern die Ergebnisse beispielsweise keine Anhaltspunkte dazu, in welcher Weise Klassierungseffekte, die bei der Cross-Flow Filtration kolloidaler Dispersionen inhärent sind, die Bildung von Schichtstrukturen mit heterogener Partikelgrößenverteilung bedingen. Derartige Fragestellungen sowie die Aufklärung der Bedeutung dynamischer Einflüsse, die evtl. durch Salzströme innerhalb der Foulingschicht entstehen, werden zur Zeit in dem DFG-geförderten Projekt: „Wechselwirkende Widerstandsmechanismen in Foulingschichten auf Umkehrosmosemembranen zur Wasseraufbereitung“ (GI 129/14-1) weitergehend untersucht. Im Zuge dieses Projektes wurde eine druckbeständige und teilweise transparente Fließzelle entworfen, mit der es möglich ist Partikelbewegungen in Membrannähe mittels Particle Image Velocimetry (PIV) zu visualisieren. Die im Zuge dieses Projektes gesammelten Ergebnisse werden zusätzlich dazu beitragen, die praktische Umsetzbarkeit und potentielle Leistungsfähigkeit der in Kapitel 8 vorgeschlagenen Anti-Fouling Strategie zu beurteilen.

Durch die Installation einer durchströmten Leitfähigkeitsmesszelle am Permeatablauf der Filtrationszelle lässt sich das vorgeschlagene Messsystem zudem auf verhältnismäßig einfache Weise um eine weitere Messgröße erweitern. Es wird erwartet, dass die zeitaufgelöste Erfassung der Permeat-Leitfähigkeit während der Schichtbildungsphase zusätzliche Information zur Kopplung zwischen Fouling und CP liefert. Entsprechende Experimente sind zurzeit in Planung.

## 10. Register

### 10.1. Abbildungsverzeichnis

Abbildungsbezeichnung	Seitenzahl
Abb. 3-1: Typischer Druckbehälter für (NF/UO) Spiralwickelmodule (Modifiziert übernommen von (Pirnie 2005))	8
Abb. 3-2: Druckbehälteranordnung in Tannenbaumstruktur (Melin 2007a)	8
Abb. 3-3: Massentransfer innerhalb einer stagnierenden Grenzschicht	14
Abb. 3-4: Weltweite Foulantverteilung (Modifiziert übernommen von (Darton 2001))	22
Abb. 3-5: Jetströmungen in CP-Schichten – Modellvorstellung (a) und Schattenphotographie (b) (Modifiziert übernommen von (Hendricks 1972))	47
Abb. 4-1: Schematische Darstellung gekoppelter Widerstände	54
Abb. 4-2: Konzentrationspolarisation (Gleichgewichtszustand) im CF- (a) und DE-Betrieb (b)	56
Abb. 4-3: Konzentrationspolarisationsprofile entsprechend Filmmodell und CEOP-Modell	58
Abb. 4-4: Entwicklung osmotischer Druckgradienten in der CP-Schicht (log. Auftragung)	59
Abb. 4-5: Schematische Darstellung der Versuchsanlage	60
Abb. 4-6: Bestandteile des Filterhalters der Versuchsanlage	62
Abb. 4-7: Partikelinjektionslanze mit Bohrungen im Einströmbereich der Filtrationszelle	63
Abb. 4-8: Korrelation zwischen $\Delta p_M$ und Reinstwasser-Flux für Membran NF270 (2-fache Bestimmung)	69
Abb. 4-9: Korrelation zwischen $\Delta \pi_M$ und NF270 Flux (4 g NaCl/l)	70
Abb. 4-10: Effektive Salzurückhaltung (NF270) als Funktion des Membranflux	70
Abb. 4-11: Maximale Fehlergrenze bei der Bestimmung des hydr. Widerstandes	75
Abb. 5-1: Hydraulische Widerstände unterschiedlicher Flachmembrantypen	78
Abb. 5-2: Gemessene spezifische Widerstände partikulärer Deckschichten	79
Abb. 5-3: Änderung des PS-Foulingschichtwiderstandes mit zunehmender Membranbeladung	80
Abb. 5-4: Spezifischer Widerstand bezogen auf die jeweils injizierte Masse	81
Abb. 5-5: Lineare Extrapolation des hydraulischen Widerstandes für niedrige Beladungen (NF270)	81
Abb. 5-6: Vergleich der gemessenen Werte mit den Modellvorhersagen ( $\epsilon_F = 36\%$ )	84

Abb. 5-7:	Modell des Schichtaufbaus	86
Abb. 5-8:	Auf den effektiven Partikelradius $r_{eff}$ bezogene Wechselwirkungskraft $F_{DLVO}$ zwischen zwei kugelförmigen Partikeln (nach der DLVO-Theorie, für Reinstwasser). Rote Trennlinien markieren die maximale Ausdehnung der elektrostatischen Exklusionszonen von der jedes Partikel in der jeweiligen Subschicht umgeben ist.	86
Abb. 5-9:	Spezifische Widerstände von PS-Partikelgrößenstandards – Vergleich mit Modellvorhersagen	89
Abb. 5-10:	REM-Aufnahmen einer bidispersen Foulingschicht (gleichzeitige Anfiltration der Partikelgrößen)	93
Abb. 5-11:	Widerstände von bidispersen PS-Foulingschichten - Einfluss der Partikelanordnung bei einer einheitlichen Membranbeladung von $46 \text{ g/m}^2$ (Filtration mit Reinstwasser). Schraffierte Linien entsprechen Vorhersagen der KCG mit unterschiedlichen Anpassungen: Widerstände in Reihe (1), Porositätsfunktion [3-53] (2).	94
Abb. 5-12:	Zeitliche Entwicklung von $R_F^*$ nach einmaliger Dosierung von $21 \text{ g/m}^2$ PS (28 nm) bei Filtrationsdauer 0 (Mehrfachbestimmung)	96
Abb. 5-13:	Änderung des hydraulischen Schichtwiderstandes bei schrittweiser Partikelzugabe	98
Abb. 5-14:	Hydraulischer Widerstand einer Alginatschicht - Abhängigkeit von der Membranbeladung	99
Abb. 5-15:	Alginat-Schichtwiderstand – Vergleich mit Modellvorhersagen	100
Abb. 5-16:	Spezifischer Widerstand von Deckschichten aus Alginat ( $2,1 \text{ g/m}^2$ ), PS-28 nm ( $20,9 \text{ g/m}^2$ ) und deren Mischung	102
Abb. 5-17:	Entwicklung des hydraulischen Widerstandes in der Schichtbildungsphase bei einem Flux von 50 LMH	102
Abb. 5-18:	Entwicklung des hydraulischen Widerstandes nach der Injektion unterschiedlicher Alginatmengen bei einem Flux von 40 LMH	104
Abb. 5-19:	Schichtbildungsphase bei unterschiedlichem Membranflux	104
Abb. 6-1:	Fluxabhängigkeit des hydraulischen Widerstandes von kolloidalen Deckschichten	107
Abb. 6-2:	Widerstände von PS-Partikelgrößenstandards – Vergleich mit Modellvorhersagen unter Berücksichtigung des Slip Effektes	108
Abb. 6-3:	Spezifischer Widerstand von bidispersen PS-Foulingschichten - Einfluss der Partikelanordnung bei einer einheitlichen Membranbeladung von $46 \text{ g/m}^2$ . Schraffierte Linien entsprechen Vorhersagen der KCG mit unterschiedlichen Anpassungen: Widerstände in Reihe (1), Porositätsfunktion [3-53] (2), Porositätsfunktion [3-53] und Slip-Modell (3).	109
Abb. 7-1:	Einfluss der Ionenstärke auf die Eigenschaften des elastischen Schichtbestandteils	114
		133

Abb. 7-2:	Reversibilität von Polarisierungseffekten (NF270) mit und ohne PS-Deckschicht	115
Abb. 7-3:	Reversibilität von Polarisierungseffekten (NF270) mit und ohne Alginat-Deckschicht	116
Abb. 7-4:	Beeinflussung von $R_{cp}^*$ durch eine membrannähe, diffusionsbehindernde Struktur (MF-Membran) auf einer im DE-Modus betriebenen NF-Membran (es sind ausschließlich Gleichgewichtszustände abgebildet)	117
Abb. 7-5:	Einfluss der Ionenstärke auf den hydraulischen Widerstand von in Reinstwasser gebildeten Foulingschichten	118
Abb. 7-6:	Konzentrationspolarisationsprofile entsprechend Filmmodell, CEOP-Modell und einer Kombination von CEOP-Modell (Zone mit gradueller Konzentrationsveränderung) und Happelzellmodell (homogen durchmischte, membrannähe Zone)	120
Abb. 7-7:	Einfluss von Fouling auf die Ionenverteilung in unmittelbarer Membrannähe	121
Abb. 7-8:	Einfluss der Ionenstärke auf den hydraulischen Widerstand von in Reinstwasser gebildeten partikulärer Foulingschichten – Vergleich mit Modellvorhersagen	122
Abb. 7-9:	Abhängigkeit der Grundabweichung von der Ionenstärke (PS-28 nm)	124
Abb. 7-10:	Abhängigkeit des hydraulischen Schichtwiderstandes (PS-28 nm; $30 \text{ g/m}^2$ ) von der während der Schichtbildung vorliegenden Ionenstärke	124
Abb. 7-11:	Reversibilität des ionenstärkeabhängigen Anteils des hydraulischen Widerstandes	125
Abb. 7-12:	Veränderung des hydraulischen Foulingschichtwiderstandes während der Schicht-bildungsphase in Salzwasser (4g/l NaCl in Reinstwasser) - wiederholte Injektion von $10 \text{ g/m}^2$ PS-28 nm	126
Abb. 11-1:	Druckentwicklung während eines Foulingversuches (Membrantyp: NF270)	143
Abb. 11-2:	Veränderung des hydraulischen Foulingschichtwiderstandes während der Schicht-bildungsphase in Reinstwasser - wiederholte Injektion von $10 \text{ g/m}^2$ PS-28 nm	145

## 10.2. Tabellenverzeichnis

Tabellenbezeichnung	Seitenzahl
Tab. 3-1: Ursachen für den Leistungsverlust von UO-Entsalzungsanlagen.....	18
Tab. 3-2: Beladung von NF- und UO-Wickelmodulen (Quelle: Autopsie-Studien) .....	21
Tab. 3-3: Übersicht gemessener hydraulischer Foulingschichtwiderstände .....	27
Tab. 4-1: Auslegungsdaten für die Filtrationszelle .....	61
Tab. 4-2: Typische Werte für die Qualität des verwendeten Reinstwassers .....	67
Tab. 4-3: Tabellenwerte Natriumchlorid .....	67
Tab. 4-4: Eigenschaften der verwendeten salzrückhaltenden Membranen.....	68
Tab. 4-5: Stoffwerte Partikelstandards .....	71
Tab. 4-6: Ergebnisse der DLS-Messungen .....	73
Tab. 4-7: Messabweichung der eingesetzten Messtechnik .....	75
Tab. 4-8: Messdaten zur Reproduzierbarkeit von Widerstandsmessungen typischer Proben .....	77
Tab. 5-1: Datensatz für die Berechnung der Abb. 5-8.....	87
Tab. 6-1: Charakteristische Eigenschaften der Schichttypen 1 und 2.....	111
Tab. 7-1: MF-Membraneigenschaften (Herstellerangaben) .....	117
Tab. 11-1: Chronologischer Ablauf eines Foulingexperiments .....	142
Tab. 11-2: KCG-Modellparameter für die Berechnung in Abb. 5-11 und Abb. 6-3 .....	143

### 10.3. Formelzeichen

#### 10.3.1. Römische Buchstaben

$A$	$[m^2]$	Fläche
$A_s$	$[-]$	Zell-Modell Korrekturfaktor
$A_{132}$	$[J]$	Hamakerkonstante (Medien 1 und 2 interagieren durch Medium 3)
$a$	$[mol/mol]$	Molare Aktivität
$c$	$[mol/m^3]$	Konzentration
$c^0$	$[mol/m^3]$	Standardkonzentration
$c_s^\bullet$	$[mol/m^3]$	Konzentration undissoziierter Salzmoleküle
$D'$	$[m^2/s]$	Diffusionskoeffizient innerhalb eines porösen Körpers
$D^\infty$	$[m^2/s]$	Diffusionskoeffizient in einem unendlich ausgedehnten Medium
$d$	$[m]$	Durchmesser
$d_c$	$[m]$	Durchmesser einer Kapillare oder Pore
$d_d$	$[m]$	Durchmesser der Kleineren von zwei Partikelgrößen einer Mischung
$d_D$	$[m]$	Durchmesser der Größeren von zwei Partikelgrößen einer Mischung
$d_h$	$[m]$	Hydraulischer Durchmesser
$d_k$	$[m]$	Kugeldurchmesser
$d_p$	$[m]$	Partikeldurchmesser
$d_2$	$[m]$	Oberflächenäquivalenter Kugeldurchmesser
$d_3$	$[m]$	Volumenäquivalente Kugeldurchmesser
$d_{32}$	$[m]$	Sauterdurchmesser
$E$	variabel	Erwartungswert
$f$	$[-]$	Fehlerbehaftete Messgröße (Eingangsgröße einer Auswertung)
$f_{vH}$	$[-]$	van't Hoff-Faktor
$h$	$[m]$	Kontaktabstand
$I$	$[mol/m^3]$	Ionenstärke
$I_0$	$[mol/m^3]$	Ionenstärke von reinem Wasser
$j$	$[m^3/(m^2s)]$	Volumenstromdichte; volumetrischer Flux
$K$	$[mol/(m^2sPa)]$ $[m^3/(m^2sPa)]$	Permeabilitätskoeffizient; Permeabilität
$K^*$	$[m^2]$	Hydraulische (intrinsische) Permeabilität
$k$	$[m/s]$	Massentransferkoeffizient; Stoffübergangskoeffizient
$k'$	$[m/s]$	Effektiver Massentransferkoeffizient
$L$	$[mol^x/(m^3)^x]$	Löslichkeitsprodukt
$L$	$[mol^x/(m^3)^x]$	Phänomenologischer Leitkoeffizient
$\ell$	$[m]$	Dicke der Foulingschicht
$\ell'$	$[m]$	Effektive Fließstrecke
$\ell_G$	$[m]$	Gleitlänge



$M$	[kg]	Masse
$M_F$	[kg]	Foulantmasse
$\tilde{M}_M$	[kg/m <sup>2</sup> ]	Massenbeladung der Membran
$\dot{M}$	[kg/(m <sup>2</sup> s)]	Massenstromdichte; Massenflux
$M_N$	[kg/mol]	Molgewicht; Molekulargewicht
$\dot{m}$	[kg/s]	Massenstrom
$N$	[ - ]	Stichprobenumfang
$\dot{N}$	[mol/(m <sup>2</sup> s)]	Molenstromdichte; molarer Flux
$n$	[mol]	Stoffmenge (Partikelzahl)
$\dot{n}$	[mol/s]	Molenstrom
$n_v$	[m <sup>-3</sup> ]	Teilchendichte
$\tilde{p}$	[1/m <sup>2</sup> ]	Partikel pro Einheitsfläche (Partikelbeladung)
$p$	[Pa]	Druck
$\dot{Q}$	[m <sup>3</sup> /s]	Volumenstrom
$R$	[(m <sup>2</sup> sPa)/m <sup>3</sup> ]	Widerstandskoeffizient
$\Re$	[ - ]	Rückhaltung, Rückhaltevermögen, Retention
$R^*$	[m <sup>-1</sup> ]	Hydraulischer Widerstand
$R_F^*$	[m <sup>-1</sup> ]	Hydraulischer Widerstand einer Foulingschicht
$R_F^{**}$	[m <sup>-1</sup> ]	Scheinbarer (gemessener) hydraulischer Widerstand einer Foulingschicht
$R_{MF}^*$	[m <sup>-1</sup> ]	Grundabweichung
$r_c^*$	[m <sup>-1</sup> ]	Hydraulischer Widerstand einer einzelnen Pore
$r$	[m]	Radius
$r_h$	[m]	Hydraulischer Radius
$r_K$	[m]	Kugelradius
$S_V$	[m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]	Volumenbezogene spezifische Oberfläche
$T$	[K]	Absolute Temperatur
$t$	[s]	Zeit
$U_{st}$	[V]	Strömungspotential
$u$	[m/s]	Geschwindigkeit
$\bar{u}$	[m/s]	Mittlere Geschwindigkeit
$\hat{u}$	[m/s]	Maximale Geschwindigkeit
$V$	[m <sup>3</sup> ]	Volumen
$V_p$	[m <sup>3</sup> ]	Partikelvolumen
$\tilde{V}$	[m <sup>3</sup> /mol]	Partielles Molvolumen
$w_c^F$	[ - ]	Anzahlverhältnis der Poren $c$ zur Gesamtanzahl aller Poren in $F$
$Q_0$	[ - ]	Mengenanteil (Anzahlbezogen)
$x$	[m]	Länge

$x_w$	[mol/mol]	Stoffmengenanteil (Molenbruch) des Solventen
$x_i$	[mol/mol]	Stoffmengenanteil (Molenbruch) einer gelösten Komponente $i$
$x_s$	[mol/mol]	Stoffmengenanteil (Molenbruch) eines gelösten Salzes
$Z_p$	[ - ]	Partikelzahl
$z$	[ - ]	Ladungszahl (Wertigkeit) eines Ions

### 10.3.2. Griechische Buchstaben

$\alpha$	[m/kg]	Spezifischer (hydraulischer) Widerstand
$\gamma$	[-]	Aktivitätskoeffizient
$\dot{\gamma}$	[s <sup>-1</sup> ]	Schergeschwindigkeit
$\delta$	[m]	Grenzschichtdicke
$\varepsilon$	[-]	Porosität
$\varepsilon_{eff}$	[-]	Effektive Porosität
$\varepsilon_{abs}$	[As/Vm]	Absolute Permittivität
$\varepsilon_r$	[-]	Relative Permittivität
$\zeta$	[V]	Zeta-Potential
$\eta$	[Pas]	Dynamische Viskosität
$\eta'$	[Pas]	Effektive dynamische Viskosität
$\theta$	[-]	Ausbeute
$\kappa$	[-]	Kozeny-Carman-Konstante
$\lambda$	[(mol/m <sup>3</sup> )/(mol/m <sup>3</sup> )]	Verteilungskoeffizient
$\lambda_D$	[m]	Debye Abschirmlänge
$\mu$	[J/mol]	Chemisches Potential
$\nu$	[m <sup>2</sup> /s]	Kinematische Viskosität
$\pi$	[Pa]	Osmotischer Druck
$\rho$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Dichte
$\rho_e$	[Asm <sup>-3</sup> ]	Ladungsdichte
$\rho_s$	[kg/m <sup>3</sup> ]	Stoffdichte
$\sigma$	[%]	Reflexionskoeffizient
$\sigma$	[-]	Standardabweichung
$\sigma_e$	[Sm <sup>-1</sup> ]	Elektrische Leitfähigkeit (Konduktivität)
$\tau$	[-]	Tortuositäts- bzw. Windungsfaktor
$\tau_s$	[Pa]	Schubspannung
$\nu_\varepsilon$	[-]	Porenfunktion
$\varphi_{dyn}$	[-]	Dynamischer Formfaktor
$\phi$	[-]	Feststoffgehalt
$\psi_0$	[V]	Elektrostatistisches Oberflächenpotential

### 10.3.3. Wiederkehrende Indizes

*	=	Parameter ist auf die dynamische Viskosität von reinem Wasser bei 25°C bezogen
a	=	Außen
aq	=	In Wasser (gelöst)
hyd	=	Hydratisiert
app	=	Scheinbar (engl.: apparent)
b	=	Vollständig durchmischter Wasserkörper (engl.: bulk water)
CF	=	Cross-Flow
c	=	Kanal, Pore, Kapillare
d	=	Kleinere von zwei Partikelgrößen einer Mischung
D	=	Größere von zwei Partikelgrößen einer Mischung
D	=	Diffusiv
eff	=	Effektiv
F	=	Fouling; Foulingschicht
f	=	Feed
ges	=	Gesamt
i	=	Innen
i, j	=	Bezeichner für beliebige Komponenten
M, m	=	Membran
MF	=	Parameter ist vom Inaktivierungsgrad der Membran abhängig
p	=	Permeat
s	=	Die gelöste Komponente (Solute)
slip	=	Parameter berücksichtigt Oberflächenschlupf
tot	=	Total
w	=	Das Lösungsmittel (Solvent)
x, y, z	=	Räumliche Koordinaten
0	=	Bei Standard- bzw. Referenzbedingungen
$\delta$	=	Grenzschicht

### 10.4. Akronyme

AD	=	Außendurchmesser
BW	=	Brackwasser
CEOP	=	Cake Enhanced Osmotic Pressure
CF	=	Cross-Flow
CFD	=	Computational Fluid Dynamics
CFK	=	Feedseitiger Fließkanal
CP	=	Konzentrationspolarisation (eng.: Concentration Polarization)
DE	=	Dead-End
DLS	=	Dynamische Lichtstreuung
EDS	=	Elektrische Doppelschicht
EO	=	Elektroosmose
FMC	=	Fouling Modellschicht

ID	=	Innendurchmesser
IUPAC	=	International Union of Pure and Applied Chemistry
KCG	=	Kozeny-Carman-Gleichung
LMH	=	Bezeichner für die Einheit des Membranflux: l/m <sup>2</sup> /h
MF	=	Mikrofiltration
MFI	=	Modified Fouling Index
NF	=	Nanofiltration
NOM	=	Natürliche organische Materie
PA	=	Polyamid
PC	=	Polycarbonat
SDI	=	Silt Density Index
SDS	=	Natriumdodecylsulfat
SI	=	Sättigungsindex
SW	=	Salzwasser
SWM	=	Spiralwickelmodul
TCP	=	Druckverlust über die Länge des Fließkanals
TFC	=	Thin-Film Composite
TMOP	=	Transmembrane osmotische Druckdifferenz
TMP	=	Transmembrane Druckdifferenz
TS	=	Trockensubstanz
UF	=	Ultrafiltration
UO	=	Umkehrosmose
VE	=	Vollentsalzt; vollentsalztes Wasser
WW	=	Wechselwirkung

### **10.5. Einheiten und Konstanten**

$e$	Elementarladung	( $e = 1,602176565 \times 10^{-12}$ C)
$e$	Eulersche Zahl	( $e = 2,718281828459045 \dots$ )
$g$	Erdbeschleunigung (Standard)	( $g = 9,80665$ m/s <sup>2</sup> )
$k_B$	Boltzmannkonstante	( $k_B = 1,3806488 \times 10^{-23}$ J/K)
$N_A$	Avogadro-Zahl	( $N_A = 6,02214129(27) \times 10^{23}$ mol <sup>-1</sup> )
$R$	Universelle Gaskonstante	( $R = 8,3144621$ J/mol/K)
$\pi$	Kreiszahl	( $\pi = 3,14159 \dots$ )
$\varepsilon_0$	Elektrische Feldkonstante	( $\varepsilon_0 = 8,854187817 \times 10^{-12}$ As/Vm)
$n_o$	Loschmidt-Konstante	( $n_o = 2,6867811(15) \times 10^{25}$ m <sup>-3</sup> )
$Da$	Dalton (atomare Masseneinheit)	(1 Da = 1,660539040(20) $\times 10^{-27}$ kg)

## 10.6. Dimensionslose Kennzahlen

$$Sh = \frac{\text{Konvektiver Massentransport}}{\text{Diffusiver Massentransport}} = \frac{k \cdot x}{D} \quad \text{Sherwoodzahl}$$

$$Sc = \frac{\text{Impulstransport im Strömungsfeld}}{\text{Stofftransport im Konzentrationsfeld}} = \frac{\nu}{D} \quad \text{Schmidtzahl}$$

$$Re = \frac{\text{Trägheitskraft}}{\text{Viskose Kraft}} = \frac{u \cdot x}{\nu} \quad \text{Reynoldszahl}$$

$$Pe = \frac{\text{Advektiver Massentransport}}{\text{Diffusiver Massentransport}} = \frac{u \cdot x}{D} \quad \text{Pécletzahl}$$

## 11. Anhang

### 11.1. Versuchsablaufplan

Allen Foulingversuchen liegt ein standardisierter Versuchsablaufplan zugrunde. Die grundlegenden Schritte dieses Plans sind in Tab. 11-1 aufgeführt. Ebenso sind die in dem jeweiligen Arbeitsschritt ermittelten oder definierten Messgrößen sowie die daraus berechneten Größen und die zur Berechnung verwendeten Beziehungen gekennzeichnet.

**Tab. 11-1: Chronologischer Ablauf eines Foulingexperiments**

Nr.	Vorgangsbezeichnung	Gemessene oder definierte Größen	Berechnete Größen	Verwendete Beziehungen
1	Membrankompaktierung in Reinstwasser			
1.1	Bestimmung des hydraulischen Membranwiderstandes	$\Delta p_{M,eff}$ , $j_{M,w}$	$K_{M,w}$ , $R_{M,w}^*$	[3-17] [3-38]
2	<b>Vorlagewechsel (optional) – Feed enthält NaCl</b>			
2.1	Membrankonditionierung - Salzwasser			
2.2	Bestimmung der transmembranen osmotischen Druckdifferenz	$\Delta p_{M,app}$ , $j_{M,w}$ , $c_{s,f}$ , $c_{s,p}$	$\Delta \pi_M$ , $c_{s,m,a}$ , $\Re_{M,s,eff}$ , $R_{CP,w}^*$	[3-2] [3-8] [3-17]
3	<b>Vorlagewechsel ( <i>optional</i> ) – Feed enthält keine Zusätze (Reinstwasser)</b>			
3.1	Auswaschen der Salze aus dem System			
4	<b>Injektion einer beliebigen Menge an Foulant in die Filtrationszelle ( <i>NaCl-Hintergrund optional</i> )</b>			
4.1	Bildung und Konsolidierung der Foulingschicht	$\tilde{M}_M$		
4.2	Messung des (spezifischen) hydraulischen Foulingschichtwiderstandes	$\Delta p_{tot,app}$	$\Delta p_F$ , $R_{F,w}^*$ , $\alpha_{F,w}$	[3-33] [3-37] [3-39]

Abb. 11-1 zeigt beispielhaft den Verlauf der Druckentwicklung ( $\Delta p_{tot,app}$ ) für die gesamte Dauer eines typischen Foulingexperiments. Zeitpunkte an denen sich die Feedzusammensetzung (temporär) ändert, sind im Diagramm jeweils durch eine senkrechte Linie gekennzeichnet. Die durch diese Linien getrennten Zeitabschnitte entsprechen den in Tab. 11-1 angegebenen Versuchsphasen und sind mit den entsprechenden Zahlenwerten gekennzeichnet.

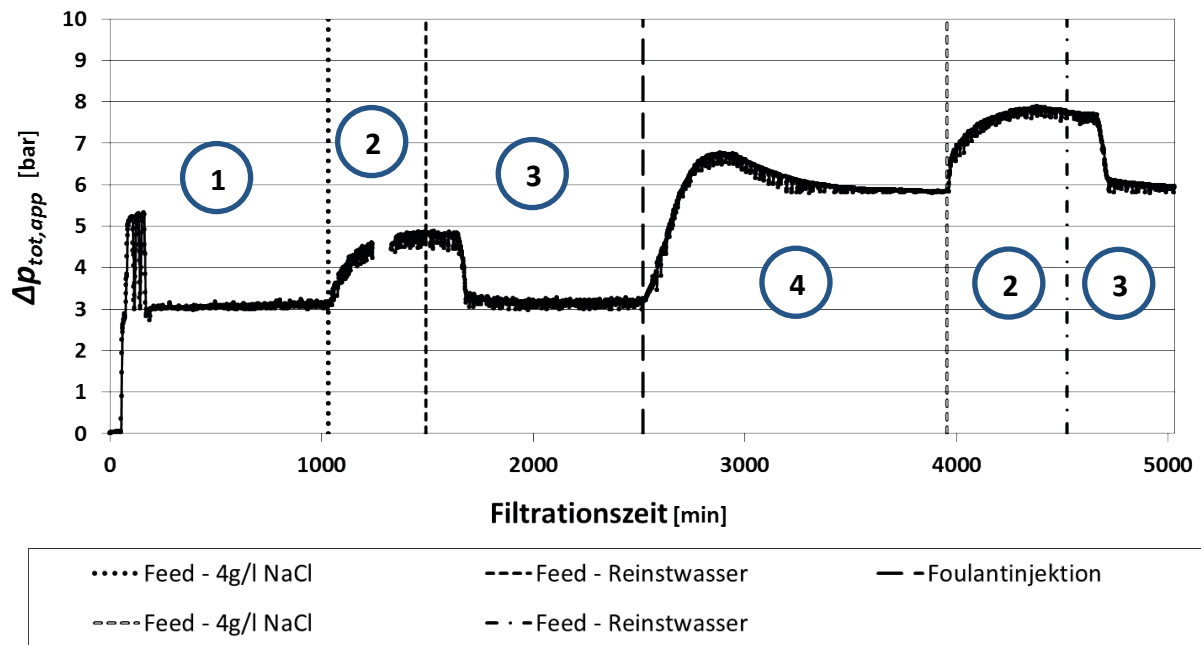


Abb. 11-1: Druckentwicklung während eines Foulingversuches (Membrantyp: NF270)

## 11.2. Modellparameter

Tab. 11-2: KCG-Modellparameter für die Berechnung in Abb. 5-11 und Abb. 6-3

	Modell 1	Modell 2	Modell 3
Charakteristische Partikelgröße(n)	$d_d = 28 \text{ nm}$ $d_D = 280 \text{ nm}$	$d_{32} = 54,9 \text{ nm}$	$d_{32} = 54,9 \text{ nm}$
Membranbeladung(en)	$\tilde{M}_d = 21 \text{ g/m}^2$ $\tilde{M}_D = 25 \text{ g/m}^2$	$\tilde{M}_{ges} = 46 \text{ g/m}^2$	$\tilde{M}_{ges} = 46 \text{ g/m}^2$
Schichtporosität(en)*	$\varepsilon_d = 70\%$ $\varepsilon_D = 36\%$	$\varepsilon_{bi} = 62,4\%$ ( $\varepsilon_d^0 = 70\%$ )	$\varepsilon_{bi} = 24,4\%$ ( $\varepsilon_d^0 = 36\%$ )
Mittlerer Membranwiderstand (NF270)	$2,43 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$	$2,43 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$	$2,43 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$
Membraninaktivierung durch angelagerte Partikel	8,62 %	8,62 %	8,62 %
Gleitlänge	-	-	20,07 nm

\* $\varepsilon_{bi}$  ergibt sich aus  $\varepsilon_d^0$  gemäß [3-53].

### 11.3. Abschätzung zum Einfluss der Makroporenbildung auf den hydraulischen Gesamtwiderstand

Der hydraulische Gesamtwiderstand  $R_{F1}^*$  einer Foulingschicht  $F_1$ , die aus einer Anzahl  $n_{c,tot}^{F1}$  strukturell identischer Poren aufgebaut ist, welche die Foulingschicht in Durchströmungsrichtung parallel durchlaufen, ist gegeben durch

$$\frac{1}{R_{F1}^*} = \frac{n_{c,tot}^{F1}}{r_{c1}^*} \quad [11-1]$$

wobei  $r_{c1}^*$  dem (Einzel-)Widerstand entspricht, den eine einzelne Pore erzeugt wenn der mit  $R_{F1}^*$  assoziierte Volumenstrom ausschließlich durch diese repräsentative Pore transportiert würde.

Der hydraulische Gesamtwiderstand  $R_{FH}^*$  einer zweiten (heterogenen) Foulingschicht  $F_H$  enthält neben den Poren mit dem Einzelwiderstand  $r_{c1}^*$ , Poren deren Durchmesser (beispielsweise) vierfach höher ist (Makroporen)<sup>1</sup>. Alle weiteren strukturellen Eigenschaften von  $F_H$  entsprechen denen von  $F_1$ . Für diese Schicht gilt:

$$\frac{1}{R_{FH}^*} = \frac{n_{c1}^{FH}}{r_{c1}^*} + \frac{n_{c2}^{FH}}{r_{c2}^*} \quad [11-2]$$

Gemäß dem Hagen-Poiseuille-Gesetz gilt die Beziehung

$$r_c^* \sim \frac{1}{d_c^2} \quad [11-3]$$

mit der bereits getroffenen Annahme  $d_{c1} = \frac{1}{4}d_{c2}$  ergibt sich daraus

$$r_{c1}^* = 16r_{c2}^* \quad [11-4]$$

Durch Kombination von [11-2] und [11-4] erhält man

$$\frac{1}{R_{FK}^*} = \frac{n_{c1}^{FH}}{r_{c1}^*} + \frac{16n_{c2}^{FH}}{r_{c1}^*} \quad [11-5]$$

und durch Erweiterung von [11-5] mit der Gesamtzahl  $n_{c,tot}^{FH}$  aller Poren in  $F_H$  schließlich

$$\frac{1}{R_{FH}^*} = \frac{n_{c,tot}^{FH}}{r_{c1}^*} \left( \frac{n_{c1}^{FH}}{n_{c,tot}^{FH}} + 16 \frac{n_{c2}^{FH}}{n_{c,tot}^{FH}} \right) \quad [11-6]$$

Unter der Annahme, dass die Bildung von Makroporen die Gesamtanzahl aller in der Deckschicht enthaltenen Poren nur marginal beeinflusst gilt

---

<sup>1</sup>  $F_H$  entspricht dem Zustand von  $F_1$  nach der Bildung von Makroporen.



$$n_{c,tot}^{F1} = n_{c,tot}^{FH} = n_{c,tot} \quad [11-7]$$

Durch Kombination von [11-5] mit [11-1] erhält man so

$$\frac{1}{R_{FH}^*} = \frac{1}{R_{F1}^*} \left( \frac{n_{c1}^{FH}}{n_{c,tot}} + 16 \frac{n_{c2}^{FH}}{n_{c,tot}} \right) = \frac{1}{R_{F1}^*} (w_{c1}^{FH} + 16w_{c2}^{FH}) = \frac{w_{c1}^{FH}}{R_{F1}^*} + 16 \frac{w_{c2}^{FH}}{R_{F1}^*} = \frac{w_{c1}^{FH}}{R_{F1}^*} + \frac{w_{c2}^{FH}}{R_{F2}^*} \quad [11-8]$$

Der hydraulische Gesamtwiderstand  $R_{F2}^*$  entspricht dem Widerstand einer Schicht dessen strukturelle Eigenschaften mit denen von  $F_1$  und  $F_2$  identisch sind, die jedoch ausschließlich Poren mit dem Durchmesser  $d_{c2}$  enthält.

#### 11.4. Schichtbildungsphase in Reinstwasser

In Abb. 11-2 ist die zeitliche Entwicklung des hydraulischen Widerstandes für drei aufeinander folgende Injektionen von jeweils  $10 \text{ g/m}^2$  PS-28 nm während der Filtration von Reinstwasser dargestellt. Um die Kurvenverläufe besser miteinander vergleichen zu können sind die kontinuierlich gemessenen Werte als Differenzen zum jeweiligen Basiswiderstand aufgetragen, der zum Zeitpunkt der entsprechenden Partikelinjektion vorlag. Bei der ersten Injektion wurde zusätzlich der Einfluss der Grundabweichung berücksichtigt, indem der jeweilige Basiswiderstand um den Wert der entsprechenden Grundabweichung ( $2,15 \times 10^{12} \text{ m}^{-1}$  bei Filtration von Reinstwasser; vgl. Abb. 7-9) reduziert wurde.

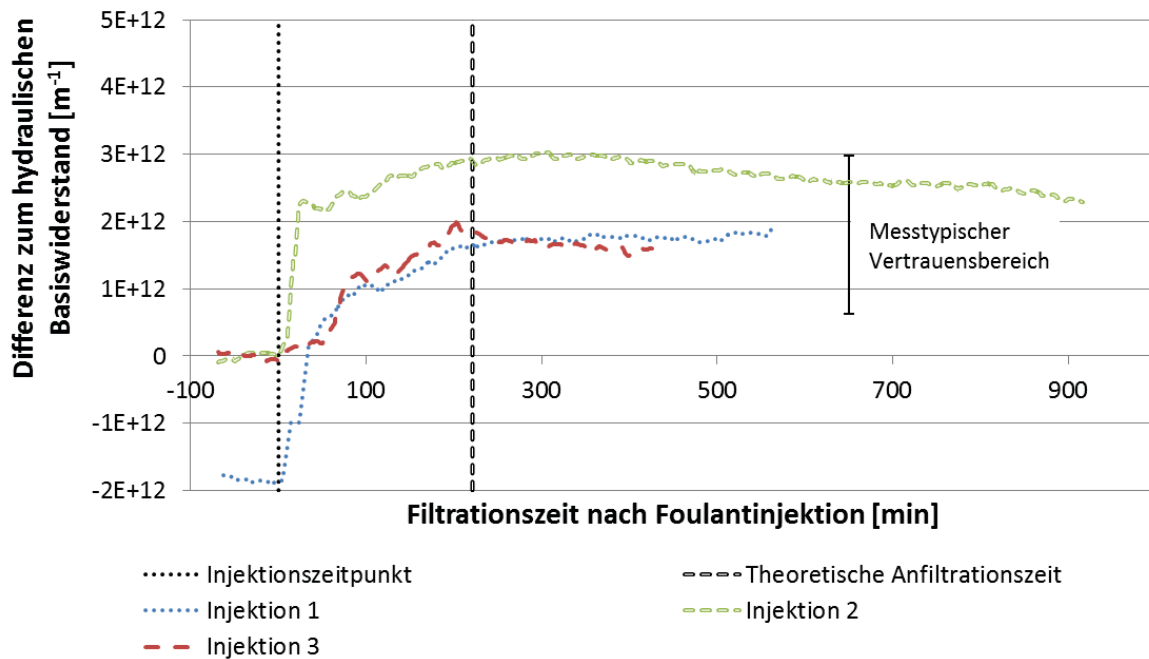


Abb. 11-2: Veränderung des hydraulischen Foulingschichtwiderstandes während der Schichtbildungsphase in Reinstwasser - wiederholte Injektion von  $10 \text{ g/m}^2$  PS-28 nm

## 12. Literaturverzeichnis

- Abaza, M.M.I.** (1966), Streaming Current and Streaming Potential Induced by Water Flow Through Porous Media (Ph.D.-Thesis), Department of Civil Engineering, Utah State University, Utah
- Abdullah-Al-Mamun, M., Sadrzadeh, M., Bhattacharjee, S.** (2012), Performance decline due to cake enhanced concentration polarization in cross flow membrane filtration: An transient electrokinetic model and experimental observation, Tagungsband: 2012 AIChE Annual Meeting, AIChE 2012, Pittsburgh, PA., USA
- Agashichev, S.P.** (2006), Enhancement of concentration polarization due to gel accumulated at membrane surface, *Journal of Membrane Science*, 285 (1-2), 96-101
- Aimar, P.** (2003), Recent progress in understanding particle fouling of filtration membranes, Tagungsband: IMSTEC '03 - 5th International Membrane Science and Technology Conference, University of New South Wales, Sydney, Australia
- Albert, G.** (1972), Untersuchungen zur Filtrierbarkeit von Suspensionen (Dissertation), Fakultät für Chemieingenieurwesen, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Alhadidi, A., Kemperman, A.J.B., Schippers, J.C., Blankert, B., Wessling, M., van der Meer, W.G.J.** (2011), SDI normalization and alternatives, *Desalination*, 279 (1-3), 390-403
- Altmann, J., Ripperger, S.** (1997), Particle deposition and layer formation at the crossflow microfiltration, *Journal of Membrane Science*, 124 (1), 119-128
- Amy, G.** (2008), Fundamental understanding of organic matter fouling of membranes, *Desalination*, 231 (1-3), 44-51
- An, G., Lin, J., Li, J., Jian, X.** (2011), In situ monitoring of membrane fouling in spiral-wound RO modules by UTDR with a sound intensity modeling, *Desalination and Water Treatment*, 32 (1-3), 226-233
- Anderson, J.L., Malone, D.M.** (1974), Mechanism of osmotic flow in porous membranes, *Biophysical Journal*, 14 (12), 957-982
- Ang, W.S., Elimelech, M.** (2008), Fatty acid fouling of reverse osmosis membranes: Implications for wastewater reclamation, *Water Research*, 42 (16), 4393-4403
- Anonymus** (2013), Natriumalginat, <http://www.pharmawiki.ch/wiki/index.php?wiki=Natriumalginat> (29.06.2015), PharmaWiki GmbH, Disentis/Mustér, Schweiz
- Antony, A., Low, J.H., Gray, S., Childress, A.E., Le-Clech, P., Leslie, G.** (2011), Scale formation and control in high pressure membrane water treatment systems: A review, *Journal of Membrane Science*, 383 (1-2), 1-16
- Asano, K.** (2006), Kapitel 6.1: "Creeping Flow around a Spherical Particle", in: *Mass Transfer - From Fundamentals to Modern Industrial Applications*, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, DE
- Bacchin, P., Aimar, P.** (2005), Critical fouling conditions induced by colloidal surface interaction: From causes to consequences, *Desalination*, 175 (1 SPEC. ISS.), 21-27
- Bacchin, P., Aimar, P., Field, R.W.** (2006), Critical and sustainable fluxes: Theory, experiments and applications, *Journal of Membrane Science*, 281 (1-2), 42-69
- Bacchin, P., Meireles, M., Aimar, P.** (2002a), Modelling of filtration: From the polarised layer to deposit formation and compaction, *Desalination*, 145 (1-3), 139-146
- Bacchin, P., Si-Hassen, D., Starov, V., Clifton, M.J., Aimar, P.** (2002b), A unifying model for concentration polarization, gel-layer formation and particle deposition in cross-flow membrane filtration of colloidal suspensions, *Chemical Engineering Science*, 57 (1), 77-91
- Baker, J.S., Dudley, L.Y.** (1999), Biofouling in membrane systems - a review, *Water Supply*, 17 (1), 173-181

- Barrat, J.L., Bocquet, L.** (1999), Large slip effect at a nonwetting fluid-solid interface, *Physical Review Letters*, 82 (23), 4671-4674
- Belfort, G., Alexandrowicz, G., Marx, B.** (1976), Artificial particulate fouling of hyperfiltration membranes, *Desalination*, 19 (1-3), 127-138
- Belfort, G., Davis, R.H., Zydney, A.L.** (1994), The behavior of suspensions and macromolecular solutions in crossflow microfiltration, *Journal of Membrane Science*, 96 (1-2), 1-58
- Belitz, H.-D., Grosch, W., Schieberle, P.** (2008), Kapitel 4: "Kohlenhydrate", in: *Lehrbuch der Lebensmittelchemie*, 6. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- Berg, P., Hagmeyer, G., Gimbel, R.** (1997), Removal of pesticides and other micropollutants by nanofiltration, *Desalination*, 113 (2-3), 205-208
- Boerlage, S.F.E., Kennedy, M., Tarawneh, Z., De Faber, R., Schippers, J.C.** (2004), Development of the MFI-UF in constant flux filtration, *Desalination*, 161 (2), 103-113
- Bonnet-Gonnet, C., Belloni, L., Cabane, B.** (1994), Osmotic pressure of latex dispersions, *Langmuir*, 10 (11), 4012-4021
- Bouchoux, A., Qu, P., Bacchin, P., Gésan-Guizieu, G.** (2014), A general approach for predicting the filtration of soft and permeable colloids: The milk example, *Langmuir*, 30 (1), 22-34
- Boudreau, B.P.** (1996), The diffusive tortuosity of fine-grained unlithified sediments, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 60 (16), 3139-3142
- Bowen, W.R., Williams, P.M.** (2007), Quantitative predictive modelling of ultrafiltration processes: Colloidal science approaches, *Advances in Colloid and Interface Science*, 134-135, 3-14
- Bretherton, F.P.** (1962), The motion of rigid particles in a shear flow at low Reynolds number, *Journal of Fluid Mechanics*, 14 (02), 284-304
- Brinkman, H.C.** (1947), A calculation of the viscous force exerted by a flowing fluid on a dense swarm of particles, *Applied Scientific Research*, 1 (1), 27-34
- Brochard, F., De Gennes, P.G.** (1992), Shear-dependent slippage at a polymer/solid interface, *Langmuir*, 8 (12), 3033-3037
- Carman, P.C.** (1937), Fluid flow through granular beds, *Transactions of the Institution of Chemical Engineers*, 15, 150-166
- Carnahan, N.F., Starling, K.E.** (1969), Equation of state for nonattracting rigid spheres, *The Journal of Chemical Physics*, 51 (2), 635-636
- Chellam, S., Wiesner, M.R.** (1997), Particle back-transport and permeate flux behavior in crossflow membrane filters, *Environmental Science and Technology*, 31 (3), 819-824
- Chen, J.P., Mou, H., Wang, L.K., Takeshi, M., Yuting, W.** (2011), Kapitel 7.5.1.: "The Solution-Diffusion Model", in: *Membrane and Desalination Technologies*, Wang, L.K., Chen, J.P., Hung, Y.-T., Shammass, N.K. (eds.), Springer, New York
- Chen, V., Fane, A.G., Madaeni, S., Wenten, I.G.** (1997), Particle deposition during membrane filtration of colloids: Transition between concentration polarization and cake formation, *Journal of Membrane Science*, 125 (1), 109-122
- Chen, V., Li, H., Fane, A.G.** (2004), Non-invasive observation of synthetic membrane processes - a review of methods, *Journal of Membrane Science*, 241 (1), 23-44
- Chivilikhin, S.A., Gusarov, V.V., Popov, I.Y.** (2012), Flows in nanostructures: hybrid classical-quantum models, *Nanosystems: Physics, Chemistry, Mathematics*, 3 (1), 7-26
- Choi, C.H., Westin, K.J.A., Breuer, K.S.** (2003), Apparent slip flows in hydrophilic and hydrophobic microchannels, *Physics of Fluids*, 15 (10), 2897-2902
- Chong, T.H., Fane, A.G.** (2009), Implications of critical flux and cake enhanced osmotic pressure (CEOP) on colloidal fouling in reverse osmosis: Modeling approach, *Desalination and Water Treatment*, 8 (1-3), 68-90

- Chong, T.H., Loo, S.-L., Fane, A.G., Krantz, W.B.** (2015a), Energy-efficient reverse osmosis desalination: Effect of retentate recycle and pump and energy recovery device efficiencies, *Desalination*, 366, 15-31
- Chong, T.H., Loo, S.-L., Krantz, W.B.** (2015b), Energy-efficient reverse osmosis desalination process, *Journal of Membrane Science*, 473, 177-188
- Chong, T.H., Wong, F.S., Fane, A.G.** (2007), Enhanced concentration polarization by unstirred fouling layers in reverse osmosis: Detection by sodium chloride tracer response technique, *Journal of Membrane Science*, 287, 198-210
- Chong, T.H., Wong, F.S., Fane, A.G.** (2008a), The effect of imposed flux on biofouling in reverse osmosis: Role of concentration polarisation and biofilm enhanced osmotic pressure phenomena, *Journal of Membrane Science*, 325 (2), 840-850
- Chong, T.H., Wong, F.S., Fane, A.G.** (2008b), Implications of critical flux and cake enhanced osmotic pressure (CEOP) on colloidal fouling in reverse osmosis: Experimental observations, *Journal of Membrane Science*, 314 (1-2), 101-111
- Chun, M.S., Chung, G.Y., Kim, J.J.** (2001), On the behavior of the electrostatic colloidal interaction in the membrane filtration of latex suspensions, *Journal of Membrane Science*, 193 (1), 97-109
- Churaev, N.V.** (2003), Derjaguin's disjoining pressure in the colloid science and surface phenomena, *Advances in Colloid and Interface Science*, 104 (1-3), xv-xx
- Churaev, N.V.** (2004), Surface forces and physicochemistry of surface phenomena, *Russian Chemical Reviews*, 73 (1), 25-36
- Churaev, N.V., Sobolev, V.D., Somov, A.N.** (1984), Slippage of liquids over lyophobic solid surfaces, *Journal of Colloid And Interface Science*, 97 (2), 574-581
- Cohen, R.D., Probstein, R.F.** (1986), Colloidal fouling of reverse osmosis membranes, *Journal of Colloid And Interface Science*, 114 (1), 194-207
- Coutelieres, F.A., Delgado, J.M.P.Q.** (2012), Kapitel 4.2.2: "Turtuosity Factor", in: *Transport Processes in Porous Media*, Springer, Berlin Heidelberg
- Craig, V.S.J., Neto, C., Williams, D.R.M.** (2001), Shear-dependent boundary slip in an aqueous Newtonian liquid, *Physical Review Letters*, 87 (5), 054504/054501-054504/054504
- Cussler, E.L.** (2009a), Kapitel 3: "Diffusion in Concentrated Solutions", in: *Diffusion - Mass Transfer in Fluid systems*, 3. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge
- Cussler, E.L.** (2009b), Kapitel 9.5: "Theories for Concentrated Solutions", in: *Diffusion - Mass Transfer in Fluid systems*, 3. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge
- Darcy, H.** (1856), *Les Fontaines Publiques de la Ville de Dijon*, Victor Dalmont, Paris
- Darton, E.G., Fazel, M.** (2001), A Statistical Review of 150 Membrane Autopsies, Tagungsband: The International Water Conference - 62st Annual Meeting, pp. 157-163, Pittsburgh, Pennsylvania
- Davies, C.N.** (1979), Particle-fluid interaction, *Journal of Aerosol Science*, 10 (5), 477-513
- de Kerchove, A.J., Elimelech, M.** (2007), Formation of Polysaccharide Gel Layers in the Presence of Ca<sup>2+</sup> and K<sup>+</sup> Ions: Measurements and Mechanisms, *Biomacromolecules*, 8, 113-121
- Dees, W.E., Paul, D.H.** (2013), Cleaning Technique Maintains Membrane Integrity, *Opflow*, 39 (2), 24-25
- Delgado, A.V., González-Caballero, F., Hunter, R.J., Koopal, L.K., Lyklema, J.** (2005), Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena: (IUPAC technical report), *Pure and Applied Chemistry*, 77 (10), 1753-1805
- Derjaguin, B.V., Landau, L.D.** (1941), Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes, *Acta Physicochim. USSR*, 14, 733-762
- Derjaguin, V.B.** (1992), Theorie des Anhaftens kleiner Teilchen, *Progress in Surface Science*, 40 (1), 6-15

- Dias, R.P., Fernandes, C.S., Teixeira, J.A., Mota, M., Yelshin, A.** (2008), Permeability analysis in bisized porous media: Wall effect between particles of different size, *Journal of Hydrology*, 349 (3-4), 470-474
- Dias, R.P., Teixeira, J.A., Mota, M.G., Yelshin, A.I.** (2004), Particulate binary mixtures: Dependence of packing porosity on particle size ratio, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 43 (24), 7912-7919
- DIN 1319-3:1996-05**, Grundlagen der Meßtechnik - Teil 3: Auswertung von Messungen einer einzelnen Meßgröße Meßunsicherheit
- DIN EN ISO 2039-1:2003-06**, Kunststoffe - Bestimmung der Härte - Teil 1: Kugeleindruckversuch
- DIN ISO 13321:2004-10**, Partikelgrößenanalyse - Photonenkorrelationsspektroskopie
- Donnan, F.G., Rose, R.C.** (1950), Osmotic Pressure, Molecular Weight, and Viscosity of Sodium Alginate, *Canadian Journal of Research Section B-Chemical Sciences*, 28 (3), 105-113
- Dow Chemical Company** (2015), FILMTEC™ Membranes - System Design: Membrane System Design Guidelines for Commercial Elements, Tech Manual Excerpt (Form No. 609-02054-0812)
- Dueck, J.G.** (2007), Porosity and hydraulic resistance of a bidisperse mixture, *Journal of Engineering Physics and Thermophysics*, 80 (4), 662-670
- Dufrêche, J., Prat, M., Schmitz, P., Sherwood, J.D.** (2002), On the apparent permeability of a porous layer backed by a perforated plate, *Chemical Engineering Science*, 57 (15), 2933-2944
- Dullien, F.A.L.** (1992), Kapitel 3.3.6: "Flow Models Based on Flow Around Submerged Objects", in: *Porous media: Fluid transport and pore structure*, 2nd. Auflage, Academic Press, Inc., San Diego, US-CA
- Edelmann, K.** (1975), Kapitel 3.5: "Makromoleküle in Lösung", in: *Kolloidchemie (Uni-Taschenbücher 512)*, Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt
- Eileen, K.** (2009), Kapitel 73: "Channeling and Column Voids", in: *Encyclopedia of Chromatography*, Cazes, J. (ed.), 3. Auflage, Taylor & Francis
- Einstein, A.** (1905), Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen, *Annalen der Physik*, 17, 549-560
- Elimelech, M., Bhattacharjee, S.** (1998), A novel approach for modeling concentration polarization in crossflow membrane filtration based on the equivalence of osmotic pressure model and filtration theory, *Journal of Membrane Science*, 145 (2), 223-241
- Endo, Y., Alonso, M.** (2001), Physical meaning of specific cake resistance and effects of cake properties in compressible cake filtration, *Filtration and Separation*, 38 (7), 42-46
- Endo, Y., Chen, D.-R., Pui, D.Y.H.** (2002), Theoretical consideration of permeation resistance of fluid through a particle packed layer, *Powder Technology*, 124 (1-2), 119-126
- Ethier, C.R., Kamm, R.D.** (1989), The hydrodynamic resistance of filter cakes, *Journal of Membrane Science*, 43 (1), 19-30
- Faghihnejad, A., Zeng, H.** (2012), Hydrophobic interactions between polymer surfaces: Using polystyrene as a model system, *Soft Matter*, 8 (9), 2746-2759
- Faibish, R.S., Elimelech, M., Cohen, Y.** (1998), Effect of interparticle electrostatic double layer interactions on permeate flux decline in crossflow membrane filtration of colloidal suspensions: An experimental investigation, *Journal of Colloid And Interface Science*, 204 (1), 77-86
- Farooque, A.M., Green, T.N., Mohammed, N.K., Al-Muali, F.A.** (2009), Autopsy of NF membranes after 5 years of operation at the Ummlujj SWRO plant, *Desalination and Water Treatment*, 3 (1-3), 83-90
- Fernández-Sempere, J., Ruiz-Beviá, F., Salcedo-Díaz, R., García-Algado, P.** (2008), Diffusion studies in polarized reverse osmosis processes by holographic interferometry, *Optics and Lasers in Engineering*, 46 (12), 877-887

- Fimbres Weihs, G.A.** (2008), Numerical Simulation Studies of Mass Transfer under Steady and Unsteady Fluid Flow in Two- and Three-Dimensional Spacer-Filled Channels (Ph.D. Thesis), School of Chemical Sciences and Engineering, UNESCO Centre for Membrane Science and Technology, University of New South Wales, Sydney, Australia
- Flemming, H.C., Schaule, G., Griebe, T., Schmitt, J., Tamachkiorowa, A.** (1997), Biofouling - the Achilles heel of membrane processes, *Desalination*, 113 (2-3), 215-225
- Flemming, H.C., Wingender, J.** (2010), The biofilm matrix, *Nature Reviews Microbiology*, 8 (9), 623-633
- Frigon, R.P., Leyboldt, J.K., Uyeji, S., Henderson, L.W.** (1983), Disparity between stokes radii of dextrans and proteins as determined by retention volume in gel permeation chromatography, *Analytical Chemistry*, 55 (8), 1349-1354
- Gimbel, R.** (1984), Abscheidung von Trübstoffen aus Flüssigkeiten in Tiefenfiltern (Habilitationsschrift), Fakultät für Chemieingenieurwesen, Universität Karlsruhe (TH), Karlsruhe
- Gimbel, R.** (1988), Scriptum zur Vorlesung: Aufbereitung wäßriger Lösungen durch Membranverfahren (WS 1988/89), Lehrstuhl für Wasserchemie am Engler-Bunte-Institute, Technische Universität Karlsruhe, Karlsruhe
- Gimbel, R.** (1989), The dynamic particle adhesion process and its effect on particle aggregation, *Journal of Water Supply: Research and Technology - aqua*, 38, 156-164
- Goldsmith, J., Martens, C.C.** (2009), Pressure-induced water flow through model nanopores, *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 (3), 528-533
- Gotoh, K., Finney, J.L.** (1974), Statistical geometrical approach to random packing density of equal spheres, *Nature*, 252 (5480), 202-205
- Greenlee, L.F., Lawler, D.F., Freeman, B.D., Marrot, B., Moulin, P.** (2009), Reverse osmosis desalination: Water sources, technology, and today's challenges, *Water Research*, 43 (9), 2317-2348
- Greil, P., Gruber, U., Travitsky, N., Kulig, M.** (1992), Pressure filtration of silicon nitride suspensions with constant filtration rate, *Materials Science and Engineering A*, 151 (2), 247-254
- Güell, C., Ferrando, M., López, F. (eds.)** (2009) Monitoring and Visualizing Membrane-Based Processes, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA Weinheim
- Gwon, E.M., Yu, M.J., Oh, H.K., Ylee, Y.H.** (2003), Fouling characteristics of NF and RO operated for removal of dissolved matter from groundwater, *Water Research*, 37 (12), 2989-2997
- Haller, W.** (1929), Zur Theorie der Kolloidosmose, *Kolloid-Zeitschrift*, 49 (1), 74-83
- Hamad, J.Z., Dua, R., Kurniasari, N., Kennedy, M.D., Wang, P., Amy, G.L.** (2014), Irreversible membrane fouling abatement through pre-deposited layer of hierarchical porous carbons, *Water Research*, 65, 245-256
- Hamza, A., Pham, V.A., Matsuura, T., Santerre, J.P.** (1997), Development of membranes with low surface energy to reduce the fouling in ultrafiltration applications, *Journal of Membrane Science*, 131 (1-2), 217-227
- Han, Y., Lin, Q.** (2009), Effects of colloidal fouling and concentration polarization on RO membrane performance, Tagungsband: 3rd International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering, iCBBE 2009, Beijing
- Hanaor, D., Michelazzi, M., Leonelli, C., Sorrell, C.C.** (2012), The effects of carboxylic acids on the aqueous dispersion and electrophoretic deposition of ZrO<sub>2</sub>, *Journal of the European Ceramic Society*, 32 (1), 235-244
- Happel, J.** (1958), Viscous Flow in Multiparticle Systems: Slow Motion of Fluids Relative to Beds of Spherical Particles, *A.I.Ch.E. Journal*, 4 (2), 197-201
- Hasson, D., Semiat, R.** (2006), Scale control in saline and wastewater desalination, *Israel Journal of Chemistry*, 46 (1), 97-104

- Heinzmann, G., Tartsch, B.** (2007), Alginate, Chitosane und Xanthane - Charakterisierung von Nahrungsmittel-Zusatzstoffen und -Hilfsstoffen mit der GPC/SEC mit Dreifachdetektion, <http://www.analytik-news.de/Fachartikel/Volltext/viscotek1.pdf>, (01.02.2016)
- Hendricks, T.J., Macquin, J.F., Williams, F.A.** (1972), Observations on buoyant convection in reverse osmosis, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 11 (2), 276-279
- Herzberg, M.** (2010), Osmotic effects of biofouling in reverse osmosis (RO) processes: Physical and physiological measurements and mechanisms, *Desalination and Water Treatment*, 15 (1-3), 287-291
- Herzberg, M., Elimelech, M.** (2007), Biofouling of reverse osmosis membranes: Role of biofilm-enhanced osmotic pressure, *Journal of Membrane Science*, 295 (1-2), 11-20
- Hieke, M., Ruland, J., Anlauf, H., Nirschl, H.** (2009), Analysis of the Porosity of Filter Cakes Obtained by Filtration of Colloidal Suspensions, *Chemical Engineering & Technology*, 32 (7), 1095-1101
- Higgin, R., Howe, K.J., Mayer, T.M.** (2010), Synergistic behavior between silica and alginate: Novel approach for removing silica scale from RO membranes, *Desalination*, 250 (1), 76-81
- Hoek, E.M.V.** (2002a), Colloidal Fouling Mechanisms in Reverse Osmosis and Nanofiltration (Ph.D. Thesis), Faculty of the Graduate School of Yale University, Yale University, New Haven, CT
- Hoek, E.M.V., Elimelech, M.** (2003), Cake-enhanced concentration polarization: A new fouling mechanism for salt-rejecting membranes, *Environmental Science & Technology*, 37 (24), 5581-5588
- Hoek, E.M.V., Kim, A.S., Elimelech, M.** (2002b), Influence of Crossflow Membrane Filter Geometry and Shear Rate on Colloidal Fouling in Reverse Osmosis and Nanofiltration Separations, *Environmental Engineering Science*, 19 (6), 357-372
- Huang, D.M., Cottin-Bizonne, C., Ybert, C., Bocquet, L.** (2007), Ion-specific anomalous electrokinetic effects in hydrophobic nanochannels, *Physical Review Letters*, 98 (17)
- Huang, D.M., Cottin-Bizonne, C., Ybert, C., Bocquet, L.** (2008), Aqueous electrolytes near hydrophobic surfaces: Dynamic effects of ion specificity and hydrodynamic slip, *Langmuir*, 24 (4), 1442-1450
- Hunter, R.J.** (1981a), Kapitel 3.1.3.: "Electro-osmotic counter pressure", in: *Zeta Potential in Colloid Science - Principles and Applications*, Academic Press, London
- Hunter, R.J.** (1981b), Kapitel 3.6.2.: "Electrokinetics in porous plugs", in: *Zeta Potential in Colloid Science - Principles and Applications*, Academic Press, London
- Israelachvili, J.N.** (2011a), Kapitel 13.8: "Applications of the Lifshitz Theory to Interactions in a Medium", in: *Intermolecular and Surface Forces*, 3. Auflage, Academic Press, Waltham, Massachusetts, US
- Israelachvili, J.N.** (2011b), Kapitel 14.14: "The Debye Length", in: *Intermolecular and Surface Forces*, 3. Auflage, Academic Press, Waltham, Massachusetts, US
- Israelachvili, J.N.** (2011c), Kapitel 14.16: "Electrostatic Double-Layer Interaction Forces and Energies between Various Particle Surfaces", in: *Intermolecular and Surface Forces*, 3. Auflage, Academic Press, Waltham, Massachusetts, US
- Israelachvili, J.N.** (2011d), Kapitel 13.1: "Van der Waals Force-Laws for Bodies of Different Geometries: the Hamaker Constant", in: *Intermolecular and Surface Forces*, 3. Auflage, Academic Press, Waltham, Massachusetts, US
- IUPAC** (2009), Kapitel 11.3: "Gels", in: *Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature - IUPAC Recommendations 2008*, Jones, R.G., Kahovec, J., Stepto, R., Wilks, E.S., Hess, M., Kitayama, T., Metanowski, W.V. (eds.), 2. Auflage, RSC Publishing, Cambridge
- Jermann, D., Pronk, W., Boller, M.** (2008a), Mutual Influences between Natural Organic Matter and Inorganic Particles and Their Combined Effect on Ultrafiltration Membrane Fouling, *Environmental Science & Technology*, 42 (24), 9129-9136

- Jermann, D., Pronk, W., Kägi, R., Halbeisen, M., Boller, M.** (2008b), Influence of interactions between NOM and particles on UF fouling mechanisms, *Water Research*, 42 (14), 3870-3878
- Jeschar, R.** (1964), Druckverlust in Mehrkornschüttungen aus Kugeln, *Archiv für das Eisenhüttenwesen*, 35 (2), 91-108
- Jin, X., Huang, X., Hoek, E.M.V.** (2009), Role of specific ion interactions in seawater RO membrane fouling by alginic acid, *Environmental Science and Technology*, 43 (10), 3580-3587
- Johnson, F.A., Craig, D.Q.M., Mercer, A.D.** (1997), Characterization of the block structure and molecular weight of sodium alginates, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 49 (7), 639-643
- Johnson, J., Busch, M.** (2009), Engineering Aspects of Reverse Osmosis Module Design, Tagungsband: IDS - Israel Desalination Society -11th Annual Conference, pp. 39-72, Sede Boqer Campus, Israel
- Jönsson, A.-S., Jönsson, B.T.L.** (1996), Ultrafiltration of colloidal dispersions - A theoretical model of the concentration polarization phenomena, *Journal of Colloid And Interface Science*, 180 (2), 504-518
- Kannam, S.K., Todd, B.D., Hansen, J.S., Daivis, P.J.** (2013), How fast does water flow in carbon nanotubes?, *Journal of Chemical Physics*, 138 (9)
- Karabelas, A.J., Kostoglou, M., Koutsou, C.P.** (2015), Modeling of spiral wound membrane desalination modules and plants - review and research priorities, *Desalination*, 356, 165-186
- Karabelas, A.J., Koutsou, C.P., Kostoglou, M.** (2014a), The effect of spiral wound membrane element design characteristics on its performance in steady state desalination - A parametric study, *Desalination*, 332, 76-90
- Karabelas, A.J., Sioutopoulos, D.C.** (2014b), Toward improvement of methods for predicting fouling of desalination membranes - The effect of permeate flux on specific fouling resistance, *Desalination*, 343, 97-105
- Kedem, O., Katchalsky, A.** (1958), Thermodynamic analysis of the permeability of biological membranes to non-electrolytes, *Biochimica et Biophysica Acta*, 27, 229-246
- Kedem, O., Katchalsky, A.** (1961), A physical interpretation of the phenomenological coefficients of membrane permeability, *The Journal of general physiology*, 45, 143-179
- Kern GmbH** (2015), Werkstoff-Datenblätter - Technische Kunststoffe und deren Eigenschaften, <http://www.kern-gmbh.de/index.html?/kunststoff/service/werkstoffe/eigenschaften/datenblatt.htm> (22.07.2015), Kern GmbH, Technische Kunststoffteile, Großmaischeid
- Khan, M.T., Manes, C.L.O., Aubry, C., Croué, J.P.** (2013), Source water quality shaping different fouling scenarios in a full-scale desalination plant at the Red Sea, *Water Research*, 47 (2), 558-568
- Khedr, M.G.** (2000), Membrane fouling problems in reverse-osmosis desalination applications, *Desalination & Water Reuse*, 10 (3), 8-17
- Khirani, S., Ben Aim, R., Manero, M.H.** (2006), Improving the measurement of the Modified Fouling Index using nanofiltration membranes (NF-MFI), *Desalination*, 191 (1-3), 1-7
- Kim, S.** (2014), Osmotic pressure-driven backwash in a pilot-scale reverse osmosis plant, *Desalination and Water Treatment*, 52 (4-6), 580-588
- Kim, S., Lee, S., Lee, E., Sarper, S., Kim, C.H., Cho, J.** (2009), Enhanced or reduced concentration polarization by membrane fouling in seawater reverse osmosis (SWRO) processes, *Desalination*, 247 (1-3), 162-168
- Kim, S., Marion, M., Jeong, B.H., Hoek, E.M.V.** (2006), Crossflow membrane filtration of interacting nanoparticle suspensions, *Journal of Membrane Science*, 284 (1-2), 361-372
- Kirby, B.J.** (2010), Kapitel 4.6: "Taylor-Aris Dispersion", in: *Micro- and Nanoscale Fluid Mechanics - Transport in Microfluidic Devices*, 1. Auflage, Cambridge University Press, Cambridge



- Koo, C.H., Mohammad, A.W., Suja, F., Meor Talib, M.Z.** (2012), Review of the effect of selected physicochemical factors on membrane fouling propensity based on fouling indices, *Desalination*, 287, 167-177
- Koutsou, C.P., Karabelas, A.J., Goudoulas, T.B.** (2013), Characteristics of permeate-side spacers of spiral wound membrane modules, *Desalination*, 322, 131-136
- Kozeny, J.** (1927), Über kapillare Leitung des Wassers im Boden (Aufstieg, Versickerung und Anwendung auf die Bewässerung), *Sitzungsber Akad. Wiss., Wien*, 136 (2a), 271-306
- Krupp, H.** (1966a), Particle Adhesion - Theory and Experiment (Habilitationsschrift), Fakultät für Maschinenbau und Verfahrenstechnik, TU Karlsruhe, Karlsruhe
- Krupp, H.** (1967), Particle adhesion theory and experiment, *Advances in Colloid and Interface Science*, 1 (2), 111-239
- Krupp, H., Sperling, G.** (1966b), Theory of adhesion of small particles, *Journal of Applied Physics*, 37 (11), 4176-4180
- Kuwabara, S.** (1959), The forces experienced by randomly distributed parallel circular cylinders or spheres in a viscous flow at small reynolds numbers, *Journal of the Physical Society of Japan*, 14 (4), 527-532
- Lazarova, V., Gallego, S., Molina, V.G., Rougé, P.** (2008), Problems of operation and main reasons for failure of membranes in tertiary treatment systems, *Water Science and Technology*, 57, 1777-1784
- Lee, K.P., Arnot, T.C., Mattia, D.** (2011), A review of reverse osmosis membrane materials for desalination - Development to date and future potential, *Journal of Membrane Science*, 370 (1-2), 1-22
- Lee, S., Cho, J., Elimelech, M.** (2004), Influence of colloidal fouling and feed water recovery on salt rejection of RO and NF membranes, *Desalination*, 160 (1), 1-12
- Lee, S., Cho, J., Elimelech, M.** (2005), Combined influence of natural organic matter (NOM) and colloidal particles on nanofiltration membrane fouling, *Journal of Membrane Science*, 262 (1-2), 27-41
- Lee, S., Elimelech, M.** (2006), Relating organic fouling of reverse osmosis membranes to intermolecular adhesion forces, *Environmental Science & Technology*, 40 (3), 980-987
- Lee, S.A., Fane, A.G., Amal, R., Waite, T.D.** (2003), The effect of floc size and structure on specific cake resistance and compressibility in dead-end microfiltration, *Separation Science and Technology*, 38 (4), 869-887
- Leger, J.P., Hawker, L.C.** (1987), The composition and structure of reverse osmosis foulant deposits formed from raw water board water: A preliminary investigation, *Desalination*, 61 (2), 137-158
- Leighton, D., Acrivos, A.** (1987), The shear-induced migration of particles in concentrated suspensions, *Journal of Fluid Mechanics*, 181, 415-439
- Leppmeier, M.** (1997), Kapitel 2.5.1: "Die dichteste Kreisgitterpackung", in: *Kugelpackungen von Kepler bis heute*, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden
- Leva, M., Weintraub, M., Grummer, M., Pollchik, M., Storch, H.H.** (1951), Fluid Flow Through Packed and Fluidized Systems, United States Department of the Interior, Bureau of Mines, Bulletin 504
- Li, D., Wang, H.** (2010), Recent developments in reverse osmosis desalination membranes, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (22), 4551-4566
- Li, L., Mo, J., Li, Z.** (2014), Flow and slip transition in nanochannels, *Physical Review E*, 90 (3), 033003
- Li, L., Zhang, S., Zhang, X.** (2009), Preparation and characterization of poly(piperazineamide) composite nanofiltration membrane by interfacial polymerization of 3,3',5,5'-biphenyl tetraacyl chloride and piperazine, *Journal of Membrane Science*, 335 (1-2), 133-139
- Li, Q., Elimelech, M.** (2004), Natural organic matter fouling and chemical cleaning of nanofiltration membranes, *Water Science and Technology: Water Supply*, 4, 245-251

- Lide, D.R.** (2010) "Physical Constants of Inorganic Compounds", in: CRC Handbook of Chemistry and Physics (CD-ROM Version), Lide, D.R. (ed.), 90. Auflage, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL
- Lin, C.L., Miller, J.D.** (2000), Pore structure and network analysis of filter cake, Chemical Engineering Journal, 80 (1-3), 221-231
- Lipnizki, J., Jonsson, G.** (2002), Flow dynamics and concentration polarisation in spacer-filled channels, Desalination, 146 (1-3), 213-217
- Lipp, P., Gimbel, R., Frimmel, F.H.** (1994), Parameters influencing the rejection properties of FT30 membranes, Journal of Membrane Science, 95 (2), 185-197
- Listiarini, K., Chun, W., Sun, D.D., Leckie, J.O.** (2009), Fouling mechanism and resistance analyses of systems containing sodium alginate, calcium, alum and their combination in dead-end fouling of nanofiltration membranes, Journal of Membrane Science, 344 (1-2), 244-251
- Logan, B.E., Elimelech, M.** (2012), Membrane-based processes for sustainable power generation using water, Nature, 488 (7411), 313-319
- Lonsdale, H.K., Merten, U., Riley, R.L.** (1965), Transport properties of cellulose acetate osmotic membranes, Journal of Applied Polymer Science, 9 (4), 1341-1362
- Lundgren, T.S.** (1972), Slow flow through stationary random beds and suspensions of spheres, Journal of Fluid Mechanics, 51 (02), 273-299
- Luo, J., Wan, Y.** (2013), Effects of pH and salt on nanofiltration - a critical review, Journal of Membrane Science, 438, 18-28
- MacHarg, J., Seacord, T.F., Sessions, B.** (2008), ADC baseline tests reveal trends in membrane performance, Desalination & Water Reuse, 18 (2), 30-39
- Mahdi, F.M., Holdich, R.G.** (2013), Laboratory cake filtration testing using constant rate, Chemical Engineering Research and Design, 91 (6), 1145-1154
- Mahlangu, T.O., Hoek, E.M.V., Mamba, B.B., Verliefde, A.R.D.** (2014), Influence of organic, colloidal and combined fouling on NF rejection of NaCl and carbamazepine: Role of solute-foulant-membrane interactions and cake-enhanced concentration polarisation, Journal of Membrane Science, 471, 35-46
- Malaeb, L., Ayoub, G.M.** (2011), Reverse osmosis technology for water treatment: State of the art review, Desalination, 267 (1), 1-8
- Marburger, A.** (2003), Alginate und Carrageenane – Eigenschaften, Gewinnung und Anwendungen in Schule und Hochschule (Dissertation), Fachbereich Chemie, Philipps-Universität, Marburg
- Masliyah, J.H., Bhattacharjee, S.** (2006), Kapitel 9.4.1: "Cell Models for the Hydrodynamic Problem", in: Electrokinetic and Colloid Transport Phenomena, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey
- Matas, J.P., Morris, J.F., Guazzelli, E.** (2004), Lateral forces on a sphere, Oil and Gas Science and Technology, 59 (1), 59-70
- Mattaraj, S., Phimpha, W., Hongthong, P., Jiraratananon, R.** (2010), Effect of operating conditions and solution chemistry on model parameters in crossflow reverse osmosis of natural organic matter, Desalination, 253 (1-3), 38-45
- McDonogh, R.M., Fane, A.G., Fell, C.J.D., Flemming, H.C.** (1998), The influence of polydispersity on the hydraulic behaviour of colloidal fouling layers on membranes perturbations on the behaviour of the 'ideal' colloidal layer, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 138 (2-3), 231-244
- Meireles, M., Molle, C., Clifton, M.J., Aimar, P.** (2004), The origin of high hydraulic resistance for filter cakes of deformable particles: Cell-bed deformation or surface-layer effect?, Chemical Engineering Science, 59 (24), 5819-5829

- Melián-Martel, N., Sadhwani, J.J., Malamis, S., Ochsenkühn-Petropoulou, M.** (2012), Structural and chemical characterization of long-term reverse osmosis membrane fouling in a full scale desalination plant, *Desalination*, 305, 44-53
- Melin, T.** (WS 1999/2000) "Druck- und konzentrationsabhängiger Rückhalt", in: *Membranverfahren II - Skript zur Vorlesung*, IVT Institut für Verfahrenstechnik, RWTH Aachen
- Melin, T., Rautenbach, R.** (2007a), Kapitel 6.3: "Modulanordnung innerhalb einer Stufe", in: *Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, 3. Auflage, Springer
- Melin, T., Rautenbach, R.** (2007b), Kapitel 9: "Nanofiltration", in: *Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, 3. Auflage, Springer
- Melin, T., Rautenbach, R.** (2007c), Kapitel 1.4: "Universelle Triebkraft: Differenz des chemischen Potentials", in: *Membranverfahren - Grundlagen der Modul- und Anlagenauslegung*, 3. Auflage, Springer
- Mendret, J., Guigui, C., Cabassud, C., Schmitz, P.** (2010), Numerical investigations of the effect of non-uniform membrane permeability on deposit formation and filtration process, *Desalination*, 263 (1-3), 122-132
- Mendret, J., Guigui, C., Schmitz, P., Cabassud, C.** (2009), In situ dynamic characterisation of fouling under different pressure conditions during dead-end filtration: Compressibility properties of particle cakes, *Journal of Membrane Science*, 333 (1-2), 20-29
- Meyer, E.E., Rosenberg, K.J., Israelachvili, J.** (2006), Recent progress in understanding hydrophobic interactions, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103 (43), 15739-15746
- Michaels, A.S., Lin, C.S.** (1955), Effects of Counterelectro-osmosis and Sodium Ion Exchange on Permeability of Kaolinite, *Industrial & Engineering Chemistry*, 47 (6), 1249-1253
- Misdan, N., Lau, W.J., Ismail, A.F.** (2015), Physicochemical characteristics of poly(piperazine-amide) TFC nanofiltration membrane prepared at various reaction times and its relation to the performance, *Journal of Polymer Engineering*, 35 (1), 71-78
- Mondamert, L., Labanowski, J., Berjeaud, J.M., Rapenne, S., Croué, J.P.** (2009), Autopsy of RO desalination membrane: Part 2. chemical characterisation of the foulant, *Desalination and Water Treatment*, 9 (1-3), 73-81
- Mota, M., Teixeira, J.A., Bowen, W.R., Yelshin, A.** (2001), Binary spherical particle mixed beds: porosity and permeability relationship measurement, *Transactions of the Filtration Society*, 1 (4), 101-106
- Nahrstedt, A.** (1998), Zum dynamischen Filtrationsverhalten von Schütttschichten aus permeablen synthetischen Kollektoren bei der Trübstoffabscheidung aus wässrigen Suspensionen (Dissertation), Fachbereich Maschinenbau, Gerhard-Mercator-Universität - Gesamthochschule Duisburg, Duisburg
- Nahrstedt, A., Camargo-Schmale, J.** (2008). New insights into silt density index and modified fouling index measurements. *Water Science and Technology: Water Supply*, 8:401-411
- Navier, C.L.M.H.** (1823), Mémoire sur les lois de mouvement des fluides, *Mém. Acad. R. Sci. de l'Institut de France*, 6, 389-416
- Neto, C., Evans, D.R., Bonaccorso, E., Butt, H.J., Craig, V.S.J.** (2005), Boundary slip in Newtonian liquids: A review of experimental studies, *Reports on Progress in Physics*, 68 (12), 2859-2897
- Ng, H.Y., Elimelech, M.** (2004), Influence of colloidal fouling on rejection of trace organic contaminants by reverse osmosis, *Journal of Membrane Science*, 244 (1-2), 215-226
- Nirschl, H., Schäfer, B.** (2005), Distinction between electrostatic and electroviscous effects on the permeability of colloidal packed beds, *Chemical Engineering and Technology*, 28 (8), 862-866
- Oertel jr., H.** (2012), Kapitel 11.1.4: "Mikroströmung von Flüssigkeiten", in: *Prandtl - Führer durch die Strömungslehre: Grundlagen und Phänomene*, 13. Auflage, Springer Fachmedien, Wiesbaden

- Oertel jr., H., Böhle, M., Reviol, T.** (2011), Kapitel 4.2.5: "Molekulardynamische Simulationsmethoden", in: Strömungsmechanik, 6. Auflage, Vieweg+Teubner Verlag, Wiesbaden
- Olsen, H.W.** (1985), Osmosis: a cause of apparent deviations from Darcy's law, Canadian Geotechnical Journal, 22 (2), 238-241
- Ooi, B.S., Sum, J.Y., Lai, S.O.** (2012), Investigation on membrane morphological and chemical properties changes at different reaction times and its effect on dye removal, Desalination and Water Treatment, 45 (1-3), 250-255
- Panglisch, S., Hagmeyer, G., Gimbel, R.** (1996) "Fouling - Ursachen und Gegenmaßnahmen", in: Berichte aus dem Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie GmbH (IWW): Band 16 - Membranfiltration - ein neues Verfahren zur Aufbereitung von Oberflächenwasser zu Trinkwasser, Rheinisch-Westfälisches Institut für Wasserchemie und Wassertechnologie GmbH (IWW), Mülheim an der Ruhr
- Park, C., Lee, Y.H., Lee, S., Hong, S.** (2008), Effect of cake layer structure on colloidal fouling in reverse osmosis membranes, Desalination, 220 (1-3), 335-344
- Peinemann, K.-V., Nunes, S.P.** (2006), Kapitel 1: "Polymermembranen", in: Membranen: Grundlagen, Verfahren und industrielle Anwendungen, Ohlrogge, K., Ebert, K. (eds.), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim
- Peñate, B., García-Rodríguez, L.** (2012), Current trends and future prospects in the design of seawater reverse osmosis desalination technology, Desalination, 284, 1-8
- Petean, P.G.C., Aguiar, M.L.** (2015), Determining the adhesion force between particles and rough surfaces, Powder Technology, 274, 67-76
- Petsev, D.N., Starov, V.M., Ivanov, I.B.** (1993), Concentrated dispersions of charged colloidal particles: Sedimentation, ultrafiltration and diffusion, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 81, 65-81
- Pirnie, M.** (2005), Membrane Filtration Guidance Manual, United States Environmental Protection Agency, Office of Ground Water and Drinking Water, EPA 815-R-06-009
- Polson, A.** (1950), The Some Aspects of Diffusion in Solution and a Definition of a Colloidal Particle, The Journal of Physical and Colloid Chemistry, 54 (5), 649-652
- Porter, M.C.** (1972), Concentration polarization with membrane ultrafiltration, Industrial & Engineering Chemistry Product Research and Development, 11 (3), 234-248
- Rahaman, M.S., Thérien-Aubin, H., Ben-Sasson, M., Ober, C.K., Nielsen, M., Elimelech, M.** (2014), Control of biofouling on reverse osmosis polyamide membranes modified with biocidal nanoparticles and antifouling polymer brushes, Journal of Materials Chemistry B, 2 (12), 1724-1732
- Ramon, G.Z., Hoek, E.M.V.** (2013), Transport through composite membranes, part 2: Impacts of roughness on permeability and fouling, Journal of Membrane Science, 425-426, 141-148
- Rautenbach, R., Rauch, K.** (1977), Ultrafiltration und Umkehrosmose Grundlagen und Technologie, Chemie Ingenieur Technik, 49 (3), 223-231
- Rehfeldt, S.** (2009), Mehrkomponentendiffusion in Flüssigkeiten (Dissertation), Lehrstuhl für Anlagen- und Prozesstechnik, Technische Universität München, München
- Renkin, E.M.** (1954), Filtration, diffusion, and molecular sieving through porous cellulose membranes, The Journal of general physiology, 38 (2), 225-243
- Ripperger, S.** (2003), Kapitel 7.4.2.1: "Druck- und Vakuumfiltration mit Kuchenbildung", in: Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik - Band 1, Schubert, H. (ed.), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA, Weinheim
- Robinson, R.A., Stokes, R.H.** (2002), Kapitel 1: "Properties of Ionizing Solvents - The Effect of Ions on the Dielectric Constant of Water", in: Electrolyte Solutions (Reprint of the second revised edition), Dover Publications, Inc., Mineola, New York

- Rogers, B.A., Wu, Z., Wei, B., Zhang, X., Cao, X., Alabi, O., Wirth, M.J.** (2015), Submicrometer particles and slip flow in liquid chromatography, *Analytical Chemistry*, 87 (5), 2520-2526
- Rogers, B.J., Wirth, M.J.** (2013), Slip Flow through Colloidal Crystals of Varying Particle Diameter, *ACS nano*, 7 (1), 725-731
- Rumpf, H.C.H., Gupte, A.R.** (1971), Einflüsse der Porosität und Korngrößenverteilung im Widerstandsgesetz der Porenströmung, *Chemie Ingenieur Technik*, 43 (6), 367-375
- Russel, W.B., Saville, D.A., Schowalter, W.R.** (1989), Kapitel 10.5: "Suspensions of hard spheres", in: *Colloidal Dispersions*, Cambridge University Press, Cambridge
- Sagiv, A., Semiat, R.** (2005), Backwash of RO spiral wound membranes, *Desalination*, 179 (1-3 SPEC. ISS.), 1-9
- Salcedo-Díaz, R., García-Algado, P., García-Rodríguez, M., Fernández-Sempere, J., Ruiz-Beviá, F.** (2014), Visualization and modeling of the polarization layer in crossflow reverse osmosis in a slit-type channel, *Journal of Membrane Science*, 456, 21-30
- Samson, E., Marchand, J., Snyder, K.A.** (2003), Calculation of ionic diffusion coefficients on the basis of migration test results, *Materials and Structures/Materiaux et Constructions*, 36 (257), 156-165
- Santiwong, S.R., Guan, J., Waite, T.D.** (2008), Effect of ionic strength and pH on hydraulic properties and structure of accumulating solid assemblages during microfiltration of montmorillonite suspensions, *Journal of Colloid And Interface Science*, 317 (1), 214-227
- Satterfield, C.N., Colton, C.K., Pitcher, J.W.H.** (1973), Restricted diffusion in liquids within fine pores, *AIChE Journal*, 19 (3), 628-635
- Schäfer, B., Nirschl, H.** (2010), Electrohydrodynamic transport in nanoporous packed beds, *Chemical Engineering Science*, 65 (23), 6320-6326
- Schaule, G., Rapenne, S., Strathmann, M., Grobe, S., Robert, C., Jacquemet, V.** (2009), Autopsy of RO desalination membranes part 1. microbial characterization of foulants, *Desalination and Water Treatment*, 9 (1-3), 66-72
- Schippers, J.C., Hanemaayer, J.H., Smolders, C.A., Kostense, A.** (1981), Predicting flux decline of reverse osmosis membranes, *Desalination*, 38 (C), 339-348
- Schippers, J.C., Verdouw, J.** (1980), The modified fouling index, a method of determining the fouling characteristics of water, *Desalination*, 32 (C), 137-148
- Schneider, R.P., Ferreira, L.M., Binder, P., Ramos, J.R.** (2005), Analysis of foulant layer in all elements of an RO train, *Journal of Membrane Science*, 261 (1-2), 152-162
- Schoch, R.B., Han, J., Renaud, P.** (2008), Transport phenomena in nanofluidics, *Reviews of Modern Physics*, 80 (3), 839-883
- Schock, G., Miquel, A.** (1987), Mass transfer and pressure loss in spiral wound modules, *Desalination*, 64 (C), 339-352
- Schwinge, J., Neal, P.R., Wiley, D.E., Fletcher, D.F., Fane, A.G.** (2004), Spiral wound modules and spacers: Review and analysis, *Journal of Membrane Science*, 242 (1-2), 129-153
- Semiat, R., Hasson, D.** (2012), Water desalination, *Reviews in Chemical Engineering*, 28 (1), 43-60
- Semiat, R., Sapoznik, J., Hasson, D.** (2009), Energy Aspects in Osmotic Processes, Tagungsband: IDS - Israel Desalination Society -11th Annual Conference, pp. 20-38, Sede Boqer Campus, Israel
- Shaffer, D.L., Werber, J.R., Jaramillo, H., Lin, S., Elimelech, M.** (2015), Forward osmosis: Where are we now?, *Desalination*, 356, 271-284
- Shannon, M.A., Bohn, P.W., Elimelech, M., Georgiadis, J.G., Mariñas, B.J., Mayes, A.M.** (2008), Science and technology for water purification in the coming decades, *Nature*, 452 (7185), 301-310
- Shen, L., Chen, Z.** (2007), Critical review of the impact of tortuosity on diffusion, *Chemical Engineering Science*, 62 (14), 3748-3755

- Sherwood, J.D.** (1987), Erosion and Instability of a colloidal Filter Cake, *Europhysics Letters*, 4 (11), 1273-1278
- Sherwood, T.K., Brian, P.L.T., Fisher, R.E., Dresner, L.** (1965), Salt concentration at phase boundaries in desalination by reverse osmosis, *Industrial and Engineering Chemistry Fundamentals*, 4 (2), 113-118
- Shirato, M., Murase, T., Iritani, E., Nakatsuka, S.** (1991), Experimental analysis of flux decline mechanism of batch ultrafiltration (filtration characteristics of gel layer), *Filtration & Separation*, 28 (2), 104-109
- Shirazi, S., Lin, C.J., Chen, D.** (2010), Inorganic fouling of pressure-driven membrane processes - A critical review, *Desalination*, 250 (1), 236-248
- Sigg, L., Stumm, W.** (1989), Kapitel 2.3: "Die Stärke einer Säure oder Base", in: *Aquatische Chemie*, Verlag der Fachvereine an den schweizerischen Hochschulen und Techniken, Zürich
- Sim, L.N., Ye, Y., Chen, V., Fane, A.G.** (2011), Investigations of the coupled effect of cake-enhanced osmotic pressure and colloidal fouling in RO using crossflow sampler-modified fouling index ultrafiltration, *Desalination*, 273 (1), 184-196
- Sim, L.N., Ye, Y., Chen, V., G. Fane, A.** (2010), Crossflow Sampler Modified Fouling Index Ultrafiltration (CFS-MFIUF)-An Alternative Fouling Index, *Journal of Membrane Science*, 360 (1-2), 174-184
- Singh, G., Song, L.** (2005), Quantifying the effect of ionic strength on colloidal fouling potential in membrane filtration, *Journal of Colloid And Interface Science*, 284 (2), 630-638
- Singh, G., Song, L.** (2007), Experimental correlations of pH and ionic strength effects on the colloidal fouling potential of silica nanoparticles in crossflow ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 303 (1-2), 112-118
- Sioutopoulos, D.C., Goudoulas, T.B., Kastrinakis, E.G., Nychas, S.G., Karabelas, A.J.** (2013), Rheological and permeability characteristics of alginate fouling layers developing on reverse osmosis membranes during desalination, *Journal of Membrane Science*, 434, 74-84
- Sioutopoulos, D.C., Karabelas, A.J.** (2015), The effect of permeation flux on the specific resistance of polysaccharide fouling layers developing during dead-end ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 473, 292-301
- Sioutopoulos, D.C., Karabelas, A.J., Yiantsios, S.G.** (2010), Organic fouling of RO membranes: Investigating the correlation of RO and UF fouling resistances for predictive purposes, *Desalination*, 261 (3), 272-283
- Smidsrød, O.** (1970), Solution properties of alginate, *Carbohydr. Res.*, 13, 359-372
- Smidsrød, O., Skjåk-Bræk, G.** (1990), Alginate as immobilization matrix for cells, *Trends in Biotechnology*, 8, 71-78
- Smirnova, T.A., Didenko, L.V., Azizbekyan, R.R., Romanova, Y.M.** (2010), Structural and functional characteristics of bacterial biofilms, *Microbiology*, 79 (4), 413-423
- Soltanieh, M., Gill, W.N.** (1981), Review of Reverse Osmosis Membranes and Transport Models, *Chemical Engineering Communications*, 12 (4-6), 279-363
- Song, C., Wang, P., Makse, H.A.** (2008), A phase diagram for jammed matter, *Nature*, 453 (7195), 629-632
- Song, L., Chen, K.L., Ong, S.L., Ng, W.J.** (2004), A new normalization method for determination of colloidal fouling potential in membrane processes, *Journal of Colloid And Interface Science*, 271 (2), 426-433
- Song, L., Liu, C.** (2012), A total salt balance model for concentration polarization in crossflow reverse osmosis channels with shear flow, *Journal of Membrane Science*, 401-402, 313-322
- Song, L., Singh, G.** (2005), Influence of various monovalent cations and calcium ion on the colloidal fouling potential, *Journal of Colloid And Interface Science*, 289 (2), 479-487

- Sorensen, P.B., Agerbaek, M.L., Sørensen, B.L., Hansen, J.A.** (1996), Predicting cake filtration using specific filtration flow rate, *Water Environment Research*, 68 (7), 1151-1155
- Speth, T.F., Summers, R.S., Gusses, A.M.** (1998), Nanofiltration foulants from a treated surface water, *Environmental Science and Technology*, 32 (22), 3612-3617
- Staverman, A.J.** (1951), The theory of measurement of osmotic pressure, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*, 70 (4), 344-352
- Stefan, J.** (1871), Über das Gleichgewicht und Bewegung, insbesondere die Diffusion von Gemischen, *Sitzungsberichte der Kaiserlichen Akademie der Wissenschaften Wien, 2te Abteilung a*, 63, 63-124
- Stick, C.** (2006), Osmose, <http://www.uni-kiel.de/med-klimatologie/pdftexte/osmose.pdf> (12.06.2014), Universität Kiel, Institut für medizinische Klimatologie, Kiel
- Stieß, M.** (2009a), Kapitel 4.2.2: "Partikelbewegung im stationär strömenden Fluid", in: *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- Stieß, M.** (2009b), Kapitel 2.6.2: "Porenweite, Porenweitenverteilung", in: *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- Stieß, M.** (2009c), Kapitel 2.6.1.2: "Zur Partikelgrößenabhängigkeit der Porosität", in: *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*, 3. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- Stokke, B.T., Elgsaeter, A., Skjrak-Brjek, G., Smidsrød, O.** (1987), The molecular size and shape of xanthan, xylinan, bronchial mucin, alginate, and amylose as revealed by electron microscopy, *Carbohydrate Research*, 160, 13-28
- Sugahara, M., Kitao, T., Terashima, Y., Iwai, S.** (1979), Transport properties of thermally conditioned sludge liquors in reverse osmosis, *INT. CHEM. ENG.*, 19 (2), 322-328
- Suwarno, S.R., Chen, X., Chong, T.H., McDougald, D., Cohen, Y., Rice, S.A., Fane, A.G.** (2014), Biofouling in reverse osmosis processes: The roles of flux, crossflow velocity and concentration polarization in biofilm development, *Journal of Membrane Science*, 467, 116-125
- Sweity, A., Zere, T.R., David, I., Bason, S., Oren, Y., Ronen, Z., Herzberg, M.** (2015), Side effects of antiscalants on biofouling of reverse osmosis membranes in brackish water desalination, *Journal of Membrane Science*, 481, 172-187
- Tabor, D.** (1977), Surface forces and surface interactions, *Journal of Colloid And Interface Science*, 58 (1), 2-13
- Taheri, A.H., Sim, L.N., Chong, T.H., Krantz, W.B., Fane, A.G.** (2015), Prediction of reverse osmosis fouling using the feed fouling monitor and salt tracer response technique, *Journal of Membrane Science*, 475, 433-444
- Taheri, A.H., Sim, L.N., Haur, C.T., Akhondi, E., Fane, A.G.** (2013a), The fouling potential of colloidal silica and humic acid and their mixtures, *Journal of Membrane Science*, 433, 112-120
- Taheri, A.H., Sim, S.T.V., Sim, L.N., Chong, T.H., Krantz, W.B., Fane, A.G.** (2013b), Development of a new technique to predict reverse osmosis fouling, *Journal of Membrane Science*, 448, 12-22
- Tang, C.Y., Chong, T.H., Fane, A.G.** (2011), Colloidal interactions and fouling of NF and RO membranes: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 164 (1-2), 126-143
- Tang, C.Y., Kwon, Y.N., Leckie, J.O.** (2007), Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid-Effects of solution composition and hydrodynamic conditions, *Journal of Membrane Science*, 290 (1-2), 86-94
- Tarabara, V.V., Pierrisnard, F., Parron, C., Bottero, J.Y., Wiesner, M.R.** (2002), Morphology of deposits formed from chemically heterogeneous suspensions: Application to membrane filtration, *Journal of Colloid And Interface Science*, 256 (2), 367-377
- Taylor, J., Ren, C.L.** (2005), Application of continuum mechanics to fluid flow in nanochannels, *Microfluidics and Nanofluidics*, 1 (4), 356-363

- Thies-Weesie, D.M.E., Philipse, A.P.** (1994), Liquid Permeation of Bidisperse Colloidal Hard-Sphere Packings and the Kozeny-Carman Scaling Relation, *Journal of Colloid And Interface Science*, 162 (2), 470-480
- Tiller, C.L., O'Melia, C.R.** (1993), Natural organic matter and colloidal stability: Models and measurements, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 73 (C), 89-102
- Tran, T., Bolto, B., Gray, S., Hoang, M., Ostarcevic, E.** (2007), An autopsy study of a fouled reverse osmosis membrane element used in a brackish water treatment plant, *Water Research*, 41 (17), 3915-3923
- Valdes-Parada, F.J., Ochoa-Tapia, J.A., Alvarez-Ramirez, J.** (2009), Validity of the permeability Carman-Kozeny equation: A volume averaging approach, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications*, 388 (6), 789-798
- van de Ven, W.J.C., van't Sant, K.v., Pünt, I.G.M., Zwijnenburg, A., Kemperman, A.J.B., van der Meer, W.G.J., Wessling, M.** (2008), Hollow fiber dead-end ultrafiltration: Influence of ionic environment on filtration of alginates, *Journal of Membrane Science*, 308 (1-2), 218-229
- van den Berg, G.B.** (1988), Concentration Polarization in Ultrafiltration - Models and Experiments (Dissertation), Department of Chemical Technology, Universiteit Twente, Twente
- van Hoof, S.C.J.M., Minnery, J.G., Mack, B.** (2002), Performing a membrane autopsy, *Desalination & Water Reuse*, 11 (4), 40-46
- van Oss, C.J., Giese, R.F.** (2004), Role of the properties and structures of liquid water in colloidal and interfacial systems, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 25 (5), 631-655
- Verwey, E.J., Overbeek, J.T.G.** (1948), *Theory of the Stability of Lyophobic Colloids* Elsevier Publishing Company, Inc., New York
- Vrijenhoek, E.M., Hong, S., Elimelech, M.** (2001), Influence of membrane surface properties on initial rate of colloidal fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes *Journal of Membrane Science*, 188, 115-128
- Vrouwenvelder, J.S., Graf von der Schulenburg, D.A., Kruithof, J.C., Johns, M.L., van Loosdrecht, M.C.M.** (2009), Biofouling of spiral-wound nanofiltration and reverse osmosis membranes: A feed spacer problem, *Water Research*, 43 (3), 583-594
- Vrouwenvelder, J.S., Picioreanu, C., Kruithof, J.C., van Loosdrecht, M.C.M.** (2010), Biofouling in spiral wound membrane systems: Three-dimensional CFD model based evaluation of experimental data, *Journal of Membrane Science*, 346 (1), 71-85
- Wagner, W.** (2006), Kapitel Dba: "Stoffwerte von Wasser", in: *VDI-Wärmeatlas*, 10. Auflage, Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg
- Wang, F.** (2008), Combined fouling of pressure-driven membranes treating feed waters of complex composition (Ph.D.-Thesis), Civil and Environmental Engineering, Michigan State University, East Lansing, MI, USA
- Wang, F., Tarabara, V.V.** (2007), Coupled effects of colloidal deposition and salt concentration polarization on reverse osmosis membrane performance, *Journal of Membrane Science*, 293 (1-2), 111-123
- Wang, J., Dlamini, D.S., Mishra, A.K., Pendergast, M.T.M., Wong, M.C.Y., Mamba, B.B., Freger, V., Verliefde, A.R.D., Hoek, E.M.V.** (2014a), A critical review of transport through osmotic membranes, *Journal of Membrane Science*, 454, 516-537
- Wang, J., Mo, Y., Mahendra, S., Hoek, E.M.V.** (2014b), Effects of water chemistry on structure and performance of polyamide composite membranes, *Journal of Membrane Science*, 452, 415-425
- Wang, X.L., Shang, W.J., Wang, D.X., Wu, L., Tu, C.H.** (2009), Characterization and applications of nanofiltration membranes: State of the art, *Desalination*, 236 (1-3), 316-326
- Wells, M.L., Goldberg, E.D.** (1992), Marine submicron particles, *Marine Chemistry*, 40 (1-2), 5-18



- Wesselingh, J.A., Krishna, R.** (2000), Kapitel 16: "Diffusion in Polymers", in: Mass Transfer in Multicomponent Mixtures, 1. Auflage, Delft University Press, Delft, NL
- Wiesner, M.R.** (1999), Morphology of particle deposits, *Journal of Environmental Engineering*, 125 (12), 1124-1132
- Wijmans, J.G., Nakao, S., Van Den Berg, J.W.A.** (1985), Hydrodynamic resistance of concentration polarization boundary layers in ultrafiltration, *Journal of Membrane Science*, 22 (1), 117-135
- Winfield, B.A.** (1979), A study of the factors affecting the rate of fouling of reverse osmosis membranes treating secondary sewage effluents, *Water Research*, 13 (7), 565-569
- Wolfe, P.** (2005), Fujairah marks major milestone for desalination in Middle East, *Water and Wastewater International*, 20 (1), 11-12
- Worch, E.** (1993), Eine neue Gleichung zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten gelöster Stoffe, *Vom Wasser*, 81, 289-297
- Wu, J., Prausnitz, J.M.** (1999), Osmotic pressures of aqueous bovine serum albumin solutions at high ionic strength, *Fluid Phase Equilibria*, 155 (1), 139-154
- Yan, X., Wang, Q.** (2013), Numerical investigation into the effects of ordered particle packing and slip flow on the performance of chromatography, *Journal of Separation Science*, 36 (9-10), 1524-1529
- Yang, H.L., Huang, C., Pan, J.R.** (2008), Characteristics of RO foulants in a brackish water desalination plant, *Desalination*, 220 (1-3), 353-358
- Ye, Y., Le Clech, P., Chen, V., Fane, A.G.** (2005a), Evolution of fouling during crossflow filtration of model EPS solutions, *Journal of Membrane Science*, 264 (1-2), 190-199
- Ye, Y., Le Clech, P., Chen, V., Fane, A.G., Jefferson, B.** (2005b), Fouling mechanisms of alginate solutions as model extracellular polymeric substances, *Desalination*, 175, 7-20
- Yiantsios, S.G., Karabelas, A.J.** (1998), The effect of colloid stability on membrane fouling, *Desalination*, 118 (1-3), 143-152
- Yiantsios, S.G., Sioutopoulos, D., Karabelas, A.J.** (2005), Colloidal fouling of RO membranes: An overview of key issues and efforts to develop improved prediction techniques, *Desalination*, 183 (1-3), 257-272
- Yim, S.S., Kim, J.H.** (2000), An Experimental and Theoretical Study on the Initial Period of Cake Filtration, *Korean Journal of Chemical Engineering*, 17 (4), 393-400
- Ying, W., Kumar, R., Herzberg, M., Kasher, R.** (2015), Diminished swelling of cross-linked aromatic oligoamide surfaces revealing a new fouling mechanism of reverse-osmosis membranes, *Environmental Science and Technology*, 49 (11), 6815-6822
- Yuan, Y.** (2007), Crossflow filtration of natural organic matter (NOM), polysaccharides and silica colloids: Transport, fouling and mixture effects (Ph.D.-Thesis), Rensselaer Polytechnic Institute, Ann Arbor
- Yuan, Y., Kilduff, J.E.** (2010), Effect of colloids on salt transport in crossflow nanofiltration, *Journal of Membrane Science*, 346 (2), 240-249
- Zaidi, S.K., Kumar, A.** (2005), Experimental analysis of a gel layer in dead-end ultrafiltration of a silica suspension, *Desalination*, 172 (2), 107-117
- Zheng, J., He, A., Li, J., Xu, J., Han, C.C.** (2006), Studies on the controlled morphology and wettability of polystyrene surfaces by electrospinning or electrospraying, *Polymer*, 47 (20), 7095-7102
- Zhu, A., Rahardianto, A., Christofides, P.D., Cohen, Y.** (2009), Reverse Osmosis Desalination with High Permeability Membranes - Cost Optimization and Research Needs, Tagungsband: IDS - Israel Desalination Society -11th Annual Conference, pp. 84-108, Sede Boqer Campus, Israel
- Zhu, L., Attard, P., Neto, C.** (2012), Reconciling slip measurements in symmetric and asymmetric systems, *Langmuir*, 28 (20), 7768-7774
- Zhu, X., Elimelech, M.** (1997), Colloidal fouling of reverse osmosis membranes: Measurements and fouling mechanisms, *Environmental Science and Technology*, 31 (12), 3654-3662

- Zhu, Y., Granick, S.** (2001), Rate-dependent slip of Newtonian liquid at smooth surfaces, *Physical Review Letters*, 87 (9), 961051-961054
- Zydney, A.L.** (1997), Stagnant film model for concentration polarization in membrane systems, *Journal of Membrane Science*, 130 (1-2), 275-281